

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-293420

(43)Date of publication of application : 04.11.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 09-197590

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 23.07.1997

(72)Inventor : AKAZAWA YOSHIKI
MURAKAMI TOSHIHIKO
IMAFUKU TATSUO
OUCHI TAKEAKI
MORINISHI YASU HARU
OGAWA SATORU
NAKAMURA MASA

(30)Priority

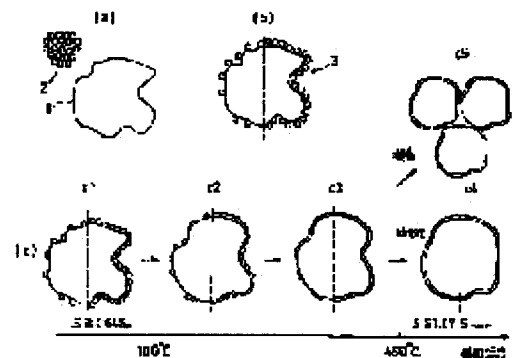
Priority number : 09 36742 Priority date : 20.02.1997 Priority country : JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent filming due to peeling or dropping of modifying fine particles, splashing of a toner, production of fog and cleaning defects due to making toner particles spherical, and to quantitatively control the modifying state of modifying fine particles on the core particle surface so as to produce a toner in a stable state.

SOLUTION: Modifying fine particles 2 are dispersed and deposited on the surface of irregular core particles essentially comprising a binder resin, and the fine particles are fixed or changed into a film to obtain an electrophotographic toner. The BET specific surface area of the toner by N₂ adsorption method is <0.64 time as the BET specific surface area (S₀) of the core particles 1 and the modifying fine particles 2 in a mixed state, and is >1.07 time as the BET specific surface area (S_{calc}) of the toner on the assumption that toner particles are completely sphere.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3366556
[Date of registration]	01.11.2002
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-293420

(43) 公開日 平成10年(1998)11月4日

(51) Int.Cl.⁶G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

3 7 1

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平9-197590

(22) 出願日 平成9年(1997)7月23日

(31) 優先権主張番号 特願平9-36742

(32) 優先日 平9(1997)2月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 赤澤 良彰

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 村上 登司彦

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72) 発明者 今福 達夫

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

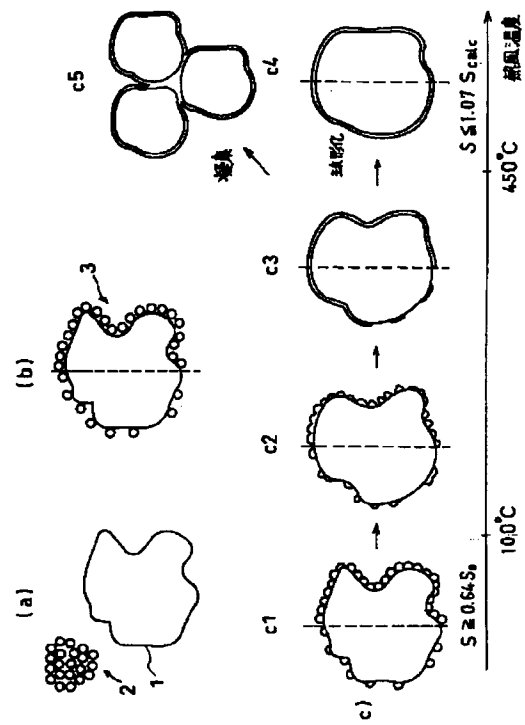
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 改質微粒子の剥離や離脱等によるフィルミング、トナー飛散、カブリ等の発生と、トナーが球形化されることによるクリーニング不良の発生とを防止すると共に、芯粒子表面上の改質微粒子の改質状態を定量的に把握して安定した状態のトナーを製造する。

【解決手段】 結着樹脂を主成分とする不定形の芯粒子1表面上に、改質微粒子2を付着分散させ、固定化あるいは成膜化させた電子写真用トナーのN₂吸着法によるBET比表面積値が、芯粒子1と改質微粒子2の混合状態でのBET比表面積値(S₀)の0.64倍未満であり、かつトナーを完全球形と仮定したときのBET比表面積値(S_{calc})の1.07倍を超える値を有している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】結着樹脂を主成分とする不定形の芯粒子表面上に、改質微粒子を付着分散させ、固定化あるいは成膜化させた電子写真用トナーにおいて、

上記トナーの N_2 吸着法によるBET比表面積値が、 $0.64 S_0 > S > 1.07 \times [3 / (\rho D / 2)]$

$S_0 = S_1 X + S_2 (1 - X)$

但し、 S ：トナーのBET比表面積値

S_0 ：芯粒子と改質微粒子の混合状態でのBET比表面積値

S_1 ：芯粒子単独でのBET比表面積値

S_2 ：改質微粒子単独でのBET比表面積値

ρ ：トナーの比重

D ：トナーの体積平均粒径

X ：改質微粒子の重量基準による組成比

の関係を満たすことを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】上記トナーの N_2 吸着法によるBET比表面積値が、さらに、

$0.60 S_0 \geq S \geq 1.10 \times [3 / (\rho D / 2)]$

の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項3】上記トナーの N_2 吸着法によるBET比表面積値が、さらに、

$0.38 S_0 \geq S \geq 1.12 \times [3 / (\rho D / 2)]$

の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の電子写真用トナー。

【請求項4】上記改質微粒子のガラス転移点が上記芯粒子のガラス転移点よりも高く、かつ上記芯粒子のガラス転移点が $40^\circ\text{C} \sim 70^\circ\text{C}$ であり、上記改質微粒子のガラス転移点が $60^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1ないし3の何れかに記載の電子写真用トナー。

【請求項5】上記改質微粒子は、体積平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし4の何れかに記載の電子写真用トナー。

【請求項6】上記改質微粒子は、重量平均分子量が5万～21万の有機系改質微粒子であることを特徴とする請求項1ないし5の何れかに記載の電子写真用トナー。

【請求項7】上記改質微粒子は有機系改質微粒子であり、該有機系改質微粒子の溶解度パラメータと、上記芯粒子における結着樹脂の溶解度パラメータとの差の絶対値が2.0以下であることを特徴とする請求項1ないし6の何れかに記載の電子写真用トナー。

【請求項8】上記改質微粒子は有機系改質微粒子であり、該有機系改質微粒子の上記芯粒子の重量に対する添加量が0.1～15重量部であることを特徴とする請求項1ないし7の何れかに記載の電子写真用トナー。

【請求項9】結着樹脂を主成分とする不定形の芯粒子表面上に改質微粒子を付着分散させた混合粒子を生成する工程と、該混合粒子における改質微粒子を芯粒子表面上に固定化あるいは成膜化させることによって電子写真用

トナーを生成する工程とを含み、

上記トナーの N_2 吸着法によるBET比表面積値が、 $0.64 S_0 > S > 1.07 \times [3 / (\rho D / 2)]$

$S_0 = S_1 X + S_2 (1 - X)$

但し、 S ：トナーのBET比表面積値

S_0 ：芯粒子と改質微粒子の混合状態でのBET比表面積値

S_1 ：芯粒子単独でのBET比表面積値

S_2 ：改質微粒子単独でのBET比表面積値

ρ ：トナーの比重

D ：トナーの体積平均粒径

X ：改質微粒子の重量基準による組成比

の関係を満たすように製造することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項10】上記トナーを生成する工程において、芯粒子表面と改質微粒子にはその軟化点以上の温度が加わり、芯粒子内部には芯粒子が軟化しない温度が加わるような熱気流場に混合粒子を曝し、その後該粒子を冷却することを特徴とする請求項9に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項11】上記熱気流場の温度は 100°C を超え 450°C 未満の範囲内であり、混合粒子の熱気流場での曝露時間は1秒以下であることを特徴とする請求項10に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項12】結着樹脂および着色剤を含む芯粒子表面上に、重合体微粒子を固定化あるいは成膜化させた電子写真用トナーにおいて、

上記重合体微粒子の重量平均分子量が $30,000 \sim 800,000$ の範囲内であり、

上記重合体微粒子のガラス転移点が上記芯粒子のガラス転移点よりも高く、かつ、上記芯粒子のガラス転移点が $40^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ であり、上記重合体微粒子のガラス転移点が $58^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ であり、

上記芯粒子表面上に上記重合体微粒子を付着分散させた後、 $150^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ の熱気流中に曝すことにより得られたものであることを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンター等の画像形成装置において、電気的潜像または磁氣的潜像を現像するのに用いられる一成分現像剤または二成分現像剤用の表面改質処理が施された電子写真用トナー及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式を用いた複写機、プリンター等の画像形成装置では、一般に、光導電性部材（感光体）上に形成された静電潜像に対して、正電荷または負電荷を有するトナーを静電的に付着させてトナー像を形成した後、該トナー像を転写紙等の被転写材上に転写

し、定着させることによって、画像形成が行われる。上記のトナーとしては、一般に、着色剤と、転写紙等の被転写材に着色剤等を定着させるための結着樹脂とを少なくとも含む平均粒径5～20 μ mのトナー粒子が用いられる。

【0003】従来より、電子写真方式の画像形成装置において感光体に形成された静電潜像を現像する現像剤として、様々なトナーが使用されていた。従来のトナーとしては、例えば、熱可塑性樹脂に、着色剤、荷電制御剤、またはオフセット防止剤（離型剤）等を熔融混練した後、冷却固化し、粉碎・分級してトナー粒子を得るいわゆる粉碎法によって製造されたものが知られている。また、重合性単量体、重合開始剤、または着色剤等と共に荷電制御剤等を混合分散し、水中で重合させる懸濁重合法、あるいは合成樹脂に着色剤と共に荷電制御剤を配合して熔融し、非溶媒系媒体中に懸濁して造粒を行う懸濁造粒法等に代表される湿式法によって得られたもの等も知られている。

【0004】しかしながら、これらのトナーでは、荷電制御剤やオフセット防止剤が、トナー粒子の内部に存在し、トナー粒子表面には添加量のうちごくわずかしかなかった。そのため、トナーの帯電量の分布が広くなり、それに伴うトナーの飛散、画像カブリの問題が生じたり、十分なオフセット防止効果が得られなかったりした。

【0005】また、トナーの帯電量は、一般に、キャリアや帯電ブレード等の摩擦帯電部材により制御されるが、適正な量よりも多くなると画像濃度が低くなりすぎ、適正な量よりも少なくなると地肌カブリやトナー飛散等が起こり、画像品質の劣化を招く。

【0006】そこで、通常、これらの問題を防ぐ目的で、トナー中に荷電制御剤が内添されている。正帯電性トナーに内添される荷電制御剤としては、ニグロシン系染料、ピリジニウム塩、アンモニウム塩、及びそのレーキ化合物等が用いられている。

【0007】しかしながら、トナーに内添されるこれらの荷電制御剤は、微細な粉体とはいえ、粒度分布が広いという一定の形状を有していないため、結着樹脂中での分散状態を制御するのが難しい。荷電制御剤の分散粒径が大きくなり過ぎると、連続コピー時に荷電制御剤が離脱しやすくなり、キャリア等の帯電部材の汚染を引き起こす。また、荷電制御剤の分散粒径が小さくなり過ぎると、荷電制御剤としての作用が弱まり、その結果、補給トナーの帯電の立ち上がりが遅くなり、かぶりやトナー飛散などの不具合が生じるという欠点がある。また、内添された荷電制御剤は、生産時の分散条件によりトナー表面に露出する割合が変化するため、トナーの帯電量が安定しにくいといった欠点もある。さらに、重合法により形成されるトナーでは、荷電制御剤の分散制御はよりいっそう困難である。このように、荷電制御剤やオフセ

ット防止剤は、トナーに内添するのみでは、その効果を十分に発揮することが困難である。

【0008】また、トナーの帯電を制御する方法として、シランカップリング剤やシリコンオイルで表面処理されたシリカやアルミナ、酸化チタン等の帯電性無機系微粒子を、粉体表面改質装置により機械的衝撃力を加えてトナー表面に固着させる技術も知られている。

【0009】しかしながら、帯電性無機系微粒子は、十分な帯電性をトナーに付与するには、多量に使用する必要がある。また、機械的衝撃力によって帯電性無機系微粒子をトナー表面に完全に固着させるためには、非球形のトナーを用いた場合でも、トナー表面の凹凸がなくなるまで固着処理する必要がある。このため、固着処理後のトナーは、角がとれた完全球形となり、ブレードクリーニング性が悪化し、クリーニング不良が起こりやすくなる。

【0010】また、近年、高速複写機ならびに環境対応型複写機等の開発における要望から、低エネルギー定着（低温定着）が可能なトナーの開発が望まれている。そのため、従来より、低温定着を達成する技術として、ガラス転移点や軟化点の低い結着樹脂を用いたトナーを使用する方法が検討されている。

【0011】例えば、低温定着を達成する技術として、特公昭57-36586号公報には、50℃～150℃の融点、および35 kcal/mol以下の活性化エネルギーを有する結晶性重合体をバインダー樹脂として用いたトナーが開示されている。

【0012】また、特開昭50-87032号公報には、融点が45℃～150℃の結晶性重合体部分と、ガラス転移点が0℃以下の非晶質重合体部分とが科学的に結合してなる重合体を用いたトナーが開示されている。

【0013】さらに、特開昭59-3446号公報には、融点が50℃～70℃の結晶性ブロックを、ガラス転移点が前記結晶性ブロックの融点より10℃高い非晶質ブロック分子中に含有した共重合体を用いたトナーが開示されている。

【0014】しかし、これら従来の低温定着性トナーは、重合体の軟質部分に起因するトナーフィルミング現象、連続コピー時等にトナーの帯電性や感光体特性等が低下するなどの不具合が発生しやすいといった問題や、ブロッキング現象等が発生し、その使用は難しかった。つまり、ガラス転移点や軟化点の低い結着樹脂を用いたトナーによる低温定着の達成には、フィルミング現象、オフセット現象の発生もさることながら、トナーの耐ブロッキング性の低下が重要な問題となっている。

【0015】そこで、従来より、トナーの耐ブロッキング性の低下を解決するために、トナーに外添剤を添加する方法が採用されている。

【0016】しかしながら、外添剤がトナー上に固着されず自由に動き得る状態であると、キャリアとトナーの

10

20

30

40

50

攪拌により外添剤がトナーからキャリアに移動して、帯電量等が変化ししやすい。このため、トナーの経時安定性が低下し、画像品質の劣化を招く。

【0017】また、近年、電子写真プロセスは、プリンター、ファクシミリ、カラー複写機、あるいは高速複写機等の多くの分野に用いられており、使用されるトナーもそれぞれの分野や機能に応じて帯電の極性制御をはじめとする種々の特性を兼ね備えたものが必要とされている。

【0018】これらの観点から、各種機能を有する微粒子をトナー芯粒子表面に乾式あるいは湿式で固着させ、添加される改質微粒子によって効率よく十分な機能を付与させたもの、軟化温度の低い芯粒子の表層に硬化樹脂微粒子を被覆させてトナーの耐久性や定着特性を改良したもの、球形化の処理により帯電特性や流動特性を改良したもの等のいわゆる表面改質トナーが数多く検討されている。

【0019】このような表面改質トナーとして、特公平1-17576号公報には、着色樹脂粒子表面上に粒径が該着色樹脂粒子の1/10以下である樹脂または高分子材料の微粒子を部分的に埋没させ、熱処理により該微粒子の粒子同士を溶融接着させた被覆層で被覆させることによって、圧定着特性を改良したものが開示されている。

【0020】また、特開平4-3171号公報には、芯粒子表面上に表面改質用微粒子を付着させ、これに機械的衝撃力を与えることにより芯粒子表面に均一に固定させた後、さらに200℃～600℃の熱気流中で熱処理し、表面改質用微粒子を芯粒子表面上に均一に定着または成膜化させる製造方法が開示されている。

【0021】さらに、特公平5-56502号公報には、結着樹脂を主とする芯粒子表面に各種機能を有する微粒子を48℃以上かつ結着樹脂の融点より低い温度で加熱しながら機械的衝撃力を与えることによって打ち込み、芯粒子表面層に保持固着させた表面改質トナーが提案されている。

【0022】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の従来技術は、いずれも機械的あるいは熱的処理を施すことによって、単に芯粒子表面上に改質微粒子を固定化／成膜化する方法、もしくは単に固定化／成膜化された状態のトナーが得られることを提案しているだけである。従って、実際には、芯粒子表面上の改質微粒子が実使用上のストレスに耐え、剥離、離脱等のないライフ性能を備えた状態のトナーを得るために機械的衝撃を利用した場合や熱的処理を加えた場合のいずれもトナー粒子が球形化され、クリーニング装置との間の摩擦が減少するために、クリーニング不良等を起こすという問題がある。

【0023】さらに、表面改質されて得られたトナーの具体的な状態は表面改質トナー粒子表面上のSEM (Sc

anning Electron Microscope) 観察等による視覚的な判断によつてのみなされている。このことはつまり製造過程や得られたトナーの状態が定量的に把握されておらず、従来の製造方法では目的とする機能を十分に発現させた表面改質トナーの成否の判断が困難であり、製造のたびに不均一で安定性に欠けたトナーが得られる可能性が極めて高いと言える。

【0024】その上、上記の従来技術は、いずれも芯粒子表面上に固定化／成膜化させる重合体微粒子（改質微粒子）の重量平均分子量については、何ら考慮されていない。

【0025】尚、製造された表面改質トナーの状態評価方法として、N₂ 吸着法によるBET比表面積値を用いる方法がある。特開平4-335357号公報には、芯粒子表面上に固定化する改質微粒子のBET比表面積値が規定されているが、製造された表面改質トナーのBET比表面積値については記載されておらず、さらに表面改質の状態を定量的に把握できることは全く見出されていない。

【0026】本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、その目的は、重合体微粒子等の改質微粒子の剥離、離脱等によるフィルミング、トナー飛散、カブリ等の発生を防止して経時安定性を向上させるとともに、トナーが球形化されることによるクリーニング不良の発生を防止することが可能な表面改質処理が施されたトナーを提供すると共に、芯粒子表面上の改質微粒子の状態を定量的に把握して安定した状態のトナーを製造することが可能な上記トナーの製造方法を提供することにある。

【0027】また、本発明の他の目的は、低温定着性を有し、かつ、耐熱性、すなわち保存安定性（耐ブロッキング性）に優れた電子写真用トナーを提供することにある。

【0028】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の請求項1に記載の電子写真用トナーは、結着樹脂を主成分とする不定形の芯粒子表面上に、改質微粒子を付着分散させ、固定化あるいは成膜化させた電子写真用トナーにおいて、上記トナーのN₂ 吸着法によるBET比表面積値が、

$$0.64 S_0 > S > 1.07 \times [3 / (\rho D / 2)]$$

$$S_0 = S_1 X + S_2 (1 - X)$$

但し、S：トナーのBET比表面積値

S₀：芯粒子と改質微粒子の混合状態でのBET比表面積値

S₁：芯粒子単独でのBET比表面積値

S₂：改質微粒子単独でのBET比表面積値

ρ：トナーの比重

D：トナーの体積平均粒径

X：改質微粒子の重量基準による組成比

の関係を満たすことを特徴としている。

【0029】上記の構成によれば、トナーのBET比表面積値が0.64S。未満、即ち改質微粒子が芯粒子表面に十分固定化されている状態であるので、フィルミングやトナー飛散を起こすことがない。また、トナーのBET比表面積値がトナーを完全球形と仮定した場合のBET比表面積値の1.07倍を超える、即ちトナーの球形化が起こらない状態であるので、クリーニング不良を防止することができる。

【0030】これにより、芯粒子表面上に付着分散させた改質微粒子を、球形化させずに固定化あるいは成膜化させることでクリーニング不良等が起こらず、かつ改質微粒子の剥離や離脱のない表面改質が施されたトナーを得ることが可能となる。

【0031】請求項2に記載の通り、上記トナーのBET比表面積値を、芯粒子と改質微粒子の混合状態でのBET比表面積値の0.60倍以下とし、かつトナーを完全球形と仮定した場合のBET比表面積値の1.10倍以上とすることがより望ましい。

【0032】請求項3に記載の通り、上記トナーのBET比表面積値を、芯粒子と改質微粒子の混合状態でのBET比表面積値の0.38倍以下とし、かつトナーを完全球形と仮定した場合のBET比表面積値の1.12倍以上とすることがさらに好ましい。

【0033】請求項4に記載の通り、上記改質微粒子のガラス転移点が上記芯粒子のガラス転移点よりも高く、かつ上記芯粒子のガラス転移点が40℃～70℃であり、上記改質微粒子のガラス転移点が60℃～100℃であることが好ましい。

【0034】請求項5に記載の通り、上記改質微粒子の体積平均粒径は1μm以下であることが望ましい。

【0035】請求項6に記載の通り、上記改質微粒子は、重量平均分子量が5万～21万の有機系改質微粒子とすることが望ましい。

【0036】請求項7に記載の通り、上記改質微粒子は有機系改質微粒子であり、該有機系改質微粒子の溶解度パラメータと、上記芯粒子における結着樹脂の溶解度パラメータとの差の絶対値が2.0以下であることが好ましい。

【0037】請求項8に記載の通り、上記改質微粒子は有機系改質微粒子であり、該有機系改質微粒子の上記芯粒子の重量に対する添加量が0.1～15重量部であることが望ましい。

【0038】また、本発明の請求項9に記載の電子写真用トナーの製造方法は、結着樹脂を主成分とする不定形の芯粒子表面上に改質微粒子を付着分散させた混合粒子を生成する工程と、該混合粒子における改質微粒子を芯粒子表面上に固定化あるいは成膜化させることによって電子写真用トナーを生成する工程とを含み、上記トナーのN:吸着法によるBET比表面積値が、請求項1に記

載の範囲を満たすように製造することを特徴としている。

【0039】上記の製造方法によれば、BET比表面積値によって定量的な改質状態を把握できるので、改質状態を制御しながら均一で安定した状態のトナーを作成することができる。ここで、上記改質状態の制御は、製造過程における種々のパラメータ（温度、曝露時間、及び処理量等の装置条件、芯粒子や改質微粒子の組成、混合比率、粒径、形状、ガラス転移点、分子量等）を変えることによって行うことができる。

【0040】請求項10に記載の通り、上記トナーを生成する工程においては、芯粒子表面と改質微粒子にはその軟化点以上の温度が加わり、芯粒子内部には芯粒子が軟化しない温度が加わるような熱気流場に混合粒子を曝し、その後該粒子を冷却することが好ましい。

【0041】請求項11に記載の通り、上記熱気流場の温度は100℃を超え450℃未満の範囲内であり、混合粒子の熱気流場での曝露時間は1秒以下であることが望ましい。

【0042】さらに、本発明の請求項12に記載の電子写真用トナーは、結着樹脂および着色剤を含む芯粒子表面上に、重合体微粒子を固定化あるいは成膜化させた電子写真用トナーにおいて、上記重合体微粒子の重量平均分子量が30,000～800,000の範囲内であり、上記重合体微粒子のガラス転移点が上記芯粒子のガラス転移点よりも高く、かつ、上記芯粒子のガラス転移点が40℃～65℃であり、上記重合体微粒子のガラス転移点が58℃～100℃であり、上記芯粒子表面上に上記重合体微粒子を付着分散させた後、150℃～400℃の熱気流中に曝すことにより得られたものであることを特徴としている。

【0043】上記構成によれば、重合体微粒子の重量平均分子量が30,000～800,000の範囲内に調整されているので、芯粒子を保護する殻として十分な強度を有するとともに、重合体微粒子と芯粒子との相溶性に優れている。このため、重合体微粒子の固定化あるいは成膜化により、不定形の芯粒子を球形化させることなく、重合体微粒子と芯粒子とを融着させて、高い強度を有する膜を芯粒子表面上に形成することができる。

【0044】また、上記構成によれば、上記芯粒子表面上に上記重合体微粒子を付着分散させた後、150℃～400℃の熱気流中に曝すことにより得られたものであるため、不定形の芯粒子を球形化させることなく、重合体微粒子と芯粒子とが十分に融着されている。

【0045】これらにより、連続コピー時の現像槽内での機械的ストレス等による、重合体微粒子の離脱、剥離、および遊離を防止できるので、フィルミング、トナー飛散、カブリ等の発生による画像品質の劣化を防止することができる。また、トナーが球形化されることによるクリーニング不良の発生を防止することができる。

【0046】それに加えて、上記電子写真用トナーは、重合体微粒子および芯粒子のガラス転移点が前記範囲内に調整されているので、低温定着性と、優れた保存安定性（耐ブロッキング性）とを兼ね備えている。

【0047】

【発明の実施の形態】

〔実施の形態1〕本発明の実施の一形態について図1及び図2に基づいて説明すれば、以下の通りである。

【0048】本実施形態における表面改質処理が施された電子写真用トナー（以下、単にトナーと略称する）を製造するための熱処理装置は、図2に示すように、熱風発生装置11、定量供給機12、冷却・捕集装置13、及び分散ノズル14を備えている。

【0049】まず、図1（a）（b）に示すように、結着樹脂を主成分とし、粉碎法等によって得られた不定形の芯粒子1の表面上に表面改質用の改質微粒子2を付着させ、均一分散させた所定量の混合粒子3を、図2に示す前記定量供給機12に供給する。尚、不定形とは、完*

$$0.64S_0 > S > 1.07S_{calc} \quad \dots (1)$$

$$S_0 = S_1 X + S_2 (1 - X) \quad \dots (2)$$

$$\begin{aligned} S_{calc} &= (\text{完全球形の表面積}) / (\text{密度} \times \text{完全球形の体積}) \\ &= 4\pi (D/2)^2 / [\rho \times (4\pi/3) \times (D/2)^3] \\ &= 3 / (\rho D/2) \quad \dots (3) \end{aligned}$$

の関係を満たすように製造されている。

【0054】但し、S：トナーのBET比表面積値

S₀：芯粒子と改質微粒子の混合状態でのBET比表面積値

S₁：芯粒子単独でのBET比表面積値

S₂：改質微粒子単独でのBET比表面積値

ρ：トナーの比重

D：トナーの体積平均粒径

$$0.60S_0 \geq S \geq 1.10S_{calc} \quad \dots (4)$$

とする。

【0056】さらに望ましくは、上記トナーのBET比★

$$0.38S_0 \geq S \geq 1.12S_{calc} \quad \dots (5)$$

とする。

【0057】トナーが（1）式、（4）式、または

（5）式の条件を満たすためには、上記製造過程における種々の操作パラメーター、例えば混合粒子の処理量、前記熱風発生装置11から発生される熱風の温度、前記熱気流場Aで混合粒子が曝される曝露時間、前記分散ノズル14の角度、あるいは流速比（熱風の流速に対する粒子の速度の割合）等の装置条件や、芯粒子及び改質微粒子の組成、混合比率、粒径、形状（主に芯粒子）、ガラス転移点、あるいは分子量等を変えればよい。

【0058】この製造方法によれば、（1）（4）

（5）式の左辺に示す値は改質微粒子の融着度合いや熱の加わり方による改質度合いを表し、右辺に示す値はトナーの球形化の度合い（表面平滑度を含む）を表している。N₂吸着法によるBET比表面積値で定量的に

* 全球形以外の形状を指す。

【0050】そして、上記混合粒子3を圧縮空気と共に定量供給機12から分散ノズル14を通して、熱風発生装置11から発生された熱風によって形成される熱気流場A中へ噴霧させる。このとき、上記熱風は所定温度に調整されており、混合粒子3はこの熱気流場Aによって瞬間的に熱エネルギーを受ける。

【0051】その後、混合粒子3における改質微粒子2を芯粒子1の表面上に固定化あるいは成膜化させるために、熱エネルギーを受けた混合粒子3を冷却・捕集装置13に導入し、冷却エアによって直ちに冷却する。ここで、冷却エアは、常温（25℃前後）の外気あるいは温度調整された冷風とする。

【0052】このような熱処理装置で表面改質された所定状態のトナーは、芯粒子主樹脂のガラス転移点以下の温度で捕集され、製品とされる。

【0053】このとき、上記表面改質されたトナーは、N₂吸着法によるBET比表面積値が、

※ X：改質微粒子の重量基準による組成比

である。尚、体積平均粒径は、質量基準による粒径のことである。N₂吸着法によるBET比表面積値とは、粉体に吸着される窒素（N₂）の体積からBET吸着等温式を用いて算出される粉体の単位質量当たりの表面積である。

【0055】また、より好ましくは、上記トナーのBET比表面積値を、

$$\dots (4)$$

★表面積値を、

$$\dots (5)$$

把握でき、その改質状態を制御しながら均一で安定したトナー製造が可能となる。

【0059】さらに具体的には、改質微粒子を芯粒子表面上に固定化あるいは成膜化させる際に、混合粒子表面上に100℃よりも高く450℃よりも低い、より好ましくは150℃～400℃の熱風を利用して瞬間的（1秒以下）に熱を加えることで、芯粒子表面と芯粒子表面上の改質微粒子にはそれらの軟化点以上の温度が加わるが、芯粒子の内部には十分な熱量が加わらないようにする。そうすることによって、図1（c）のc2及びc3に示すように、改質微粒子は芯粒子表面上に融着、固定化あるいは成膜化され、かつ芯粒子の形状は不定形を保持したままの状態を作り出すことが可能となる。

【0060】尚、図1（c）において、破線の左側は、芯粒子表面の一部に改質微粒子が固着された状態である

固着化状態を示し、破線の右側は、芯粒子表面全体を覆うように改質微粒子が成膜された状態である成膜化状態を示している。

【0061】しかしながら、上記熱処理過程において、100℃以下の熱風温度では、改質微粒子を固定化あるいは成膜化させるのに十分な熱エネルギーを加えることができない(図1(c)のc1参照)。また、450℃を超える熱風温度では、芯粒子の球形化が進むと共に

(c4参照)、改質処理時にトナー粒子同士の融着・凝集が起こり、所定粒径のトナーが得られない場合があり(c5参照)、これを避けるために処理速度を遅くすると生産効率が悪くなり、生産コストが高くなる等の問題が発生する。

【0062】尚、上記トナーを製造するときの付着混合分散の状態を得る装置としては、メカノミル(岡田精工株式会社製)、オングミル(ホソカワミクロン株式会社製)、ハイブリダイゼーションシステム(株式会社奈良機械製作所製)、及びコスモスシステム(川崎重工工業株式会社製)等の装置等が使用できる。また、熱処理装置としては、サフュージングシステム(日本ニューマチック工業株式会社製)等の熱気流を発生させることができる装置を用いることができる。

【0063】また、前記(1)式を満たす良好なトナーの状態は、言い換えれば、芯粒子単独での N_2 吸着法によるBET比表面積値(S_1)、改質微粒子単独でのBET比表面積値(S_2)、及び両者の組成比から計算される混合状態のBET比表面積値(S_0)に対し、その0.64倍未満のBET比表面積値から、トナーを完全球形と仮定した場合(製造されたトナーの体積平均粒径から計算される)のBET比表面積値(S_{calc})の1.07倍を超えるBET比表面積値を有する状態にまで、芯粒子表面上に改質微粒子を付着固定化あるいは成膜化した状態である(図1(c)のc2, c3参照)。また、より好ましくは、前記(4)(5)式を満たすトナーとする。

【0064】このようにして得られたトナーを用いると、改質微粒子が芯粒子表面上から剥離または離脱したりすることによって感光体上に付着して起こるフィルミング、及び遊離した粒子の存在によるトナー飛散や画像カブリ等の現象は見られず、安定した画像が得られる。さらに、不定形である芯粒子に改質微粒子を固定化、成膜化させて得られるトナーの製造条件を上述のようにBET比表面積値で制御し、改質処理によるトナー粒子の球形化の度合いと改質微粒子の固定化あるいは成膜化の度合いの双方のバランスを考慮したトナーを製造すると、実写においてクリーニング不良等の問題が起こらないものが得られる。

【0065】しかしながら、(1)式左辺の値、即ち0.64 S_0 以上のBET比表面積値を有する状態(図1(c)のc1参照)では、改質微粒子の固定化が不十

分であり、改質微粒子の離脱や剥離が起こって、フィルミングやトナー飛散が発生する。また、(1)式右辺の値、即ち1.07 S_{calc} 以下のBET比表面積値を有する状態(図1(c)のc4, c5参照)では、トナーの球形化の弊害によるクリーニング不良が生じたり、粒子同士が互いに凝集融着することによる画像カブリが起きる。

【0066】上記トナーの芯粒子に使用できる結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリル-無水マレイン酸共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ウレタン変性ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等を単独あるいは混合物として使用できるほか、ブロック重合体、グラフト重合体として使用することができる。また、結着樹脂として、1山あるいは2山分布等の公知の分子量分布を有するトナー用結着樹脂がすべて使用可能である。

【0067】また、上記芯粒子としての結着樹脂中には、特に限定せずに公知である各種の機能付与剤、例えば、アゾ系染料、カルボン酸金属錯体、四級アンモニウム化合物、及びニグロシン系染料等の帯電制御剤、カーボンブラック、鉄黒、ニグロシン、ベンジンイエロー、及びフタロシアニンブルー等の着色剤、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン重合体等のオフセット防止剤等の内の1種または複数種を混合分散させておいてもよい。また、磁性粉を含有せしめてもよい。

【0068】芯粒子の熱的特性としては、ガラス転移点(T_{g1})が40℃~70℃であるものがよい。これにより、トナーの低温定着性を向上させることができる。これに対して、40℃未満のガラス転移点を有するものでは、トナー製造過程において150℃以上の熱処理を施した場合に容易に熔融し、球形化が進行してしまうために実写においてクリーニング不良が発生してしまう。また70℃より大きいガラス転移点を有するものでは、通常の熱定着において紙面上へ融解定着させるときに十分にトナーが熔融せずに紙面との接着性が劣るために定着強度が得られないことによる画像の剥離や接触部への付着等が起こる。さらにはよりガラス転移点の高い改質微粒子で粒子表面上を覆うため、実使用上に耐えない。

【0069】また、芯粒子の粒径は通常粉体トナーとして使用する場合の粒径のものでよく、体積平均粒径で5 μm ~15 μm 程度のものが適当である。

【0070】芯粒子に付着させ、固定化あるいは成膜化させる表面改質用の改質微粒子としては、帯電制御剤、流動化剤、着色剤、あるいはオフセット防止剤等の機能付与を目的とした、有機微粒子、磁性または非磁性の無機微粒子を使用することができる。無機微粒子としては、チタン、シリコン等が挙げられる。特に、熱可塑性

の有機微粒子を使用した場合には、熱的な処理を施すことを特徴とする本発明において、その効果がより一層発揮できる。

【0071】熱可塑性の有機微粒子（有機系改質微粒子）としては、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートその他、スチレン、p-メチルスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニルベンジルクロリド、アクリル酸、ジメチルアミノエチルアクリレート、メタクリル酸、及びジメチルアミノエチルメタクリレート等のモノマーからなる単独重合体あるいは共重合体を使用できる。

【0072】さらに、熱可塑性の有機微粒子に正または負の帯電付与機能を保持させるために、重合時の重合開始剤として、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、またはアミジノプロパン塩酸塩等を用いたり、アミノ基、アミド基、カルボン酸基、またはスルホン酸基等の極性基を持つモノマーを使用することもできる。

【0073】また、熱可塑性の有機微粒子にオフセット防止効果を保持させるものとして、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、あるいはポリエチレン骨格を有するアイオノマー等を使用することが可能である。

【0074】上記熱可塑性の有機微粒子は、体積平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のものが特に好ましい。これは、良好な改質状態を得るためには芯粒子と改質微粒子との混合状態を作成する時点で改質微粒子が芯粒子表面上に均一に分散されていることが望ましく、改質微粒子が大きすぎる場合には芯粒子表面上に付着分散させるのが困難になるからである。つまり、体積平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超えるものを使用した場合、付着混合分散処理を行う際に、芯粒子表面上に静電気力やファン・デル・ワールス力等の弱い力で付着することができず、改質微粒子が単独で存在してしまうことになる。また、体積平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超える改質微粒子を使用した場合、改質微粒子層が厚くなることから $150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ で1秒以下の瞬間的な熱処理では十分に熱エネルギーが加わらず、十分な融着、固定化ができない可能性がある。これらを考慮してさらに高温の熱処理を施すと粒子の球形化が進み望ましくない。従って、改質微粒子の体積平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のものを選択することで、よりストレスに強い強固な固定化、成膜化の状態が得られ、剥離、離脱がなく、クリーニング不良の発生もない良好な改質トナーが得られる。

【0075】熱可塑性の有機微粒子の熱的特性としては、ガラス転移点（ T_{g2} ）が、上記芯粒子のガラス転移点（ T_{g1} ）よりも高く、かつ $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあるものが望ましい。ガラス転移点が 100°C よ

り高いものでは、 $150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ での1秒以下の熱処理時において十分な熱エネルギーが加わらず十分な融着、固定化あるいは成膜化ができず、さらに熱エネルギーを加えると芯粒子が球形化してしまい、トナー飛散やフィルミングを起こす可能性がある。また、ガラス転移点が 60°C 未満のものでは、保存性（貯蔵安定性）が悪く、トナー粒子同士が凝集、融着する可能性があると共に、さらに改質微粒子自体がもろくなり耐久性に劣り、実使用上適さない。

【0076】熱可塑性の有機微粒子の熱的特性としては、重量平均分子量（ M_w ）が5万 \sim 21万であるものが好ましい。重量平均分子量が21万より大きいものでは、 $150^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ での1秒以下の瞬間的な熱処理時において十分な熱エネルギーが加わらず十分な融着、固定化あるいは成膜化がされずに改質されない可能性がある。これを考慮してさらに熱エネルギーを加えると芯粒子が球形化してしまい、トナー飛散やフィルミングを起こす等の問題が発生する。また、重量平均分子量が5万未満の場合には、保存性が劣り、トナー粒子同士が凝集、融着する可能性があると共に、さらに改質微粒子自体がもろくなり耐久性に劣り、画像形成後の画像の強度が劣る。そこで、上述の範囲内の重量平均分子量を有する改質微粒子を選択することで、よりストレスに強い強固な固定化、成膜化の状態が得られ、剥離や離脱がなく、クリーニング不良の発生もない良好なトナーを得ることができる。

【0077】ところで、芯粒子上に改質微粒子を付着分散させて固定化あるいは成膜化させたトナーにおいては、その固定化あるいは成膜化された改質微粒子と芯粒子表面との相溶性によって改質微粒子の付着強度が異なる。例えば、水と油のような組み合わせでは仮に成膜処理できたとしても両者の粒子界面での融着力は弱く、わずかなストレスで剥離してしまう。従って、芯粒子と改質微粒子との表面特性を考慮した場合、両者の親和性のよい組み合わせを選択することで、より付着強度のあるトナーが得られ、トナー飛散、カブリ、フィルミングといった実使用上の問題が起こりにくいものが製造できる。特に短時間での熱処理により球形化させずに改質微粒子を固定化あるいは成膜化させる本発明の方法においては、機械的な衝撃力で芯粒子表面上に打ち込み、埋没させるような場合とは異なるため重要である。

【0078】有機高分子材料の相溶性を表す指標として、溶解度パラメータ（ SP ）値が挙げられる。この SP 値は、該物質の液体のモル蒸発エネルギーをモル体積で割った値の平方根であり、通常6 \sim 17程度の数値をとる。一般的には、この数値に近い高分子材料同士の相溶性はよいと考えられる。例えば、トナー用の結着樹脂として一般に広く使用されているスチレン-（メタ）アクリル系樹脂の SP 値は8.3 \sim 9.5程度、ポリエステル系樹脂の SP 値は10.7程度であり、有機系改質

微粒子として、ポリメチルメタクリレート (PMMA) のSP値は8.9~9.5程度、ポリブチルメタクリレート (PBMA) のSP値は8.4~9.5程度である。尚、数値に幅が生じるのは、樹脂の分子量や組成、重合開始剤の添加量等によって変わるためである。

【0079】ここで、芯粒子と有機系改質微粒子との組み合わせにおいて、芯粒子の結着樹脂のSP値と有機系改質微粒子のSP値との差の絶対値が2.0以下の組み合わせの場合には両者の相溶性がよく、強固な固定化、成膜化が可能であり、改質微粒子の剥離、離脱等のない良好な状態が得られる。しかしながら、上記差の絶対値が2.0を超える組み合わせの場合には現像槽内での攪拌によるストレス等によって改質微粒子が剥離、離脱する可能性が高く、トナー飛散やフィルミング等を引き起こす原因となる。

【0080】有機系改質微粒子の添加量としては、芯粒子の表面上を覆うことのできる量を改質微粒子の粒径から算出し、芯粒子表面上の被覆率やどの層に付着させるかによって決定するのが一般的である。本発明においては、付着混合処理において芯粒子表面上に付着させることができる量であれば固定化あるいは成膜化の改質処理は可能であり、その添加量は一般的に芯粒子の重量に対し20重量部以下であると考えられる。

【0081】しかしながら、芯粒子の重量100重量部に対する有機系改質微粒子の添加量は、0.1重量部~15重量部とすることがより望ましい。本発明による製造方法を利用した場合、改質微粒子の添加量が0.1重量部より少ない場合には、芯粒子表面上の改質微粒子の存在量が少なく、芯粒子表面上を十分に覆うことができず保存性を欠いたり、また、芯粒子そのものの球形化が起りやすく、表面改質させたことにより期待される機能の効果がほとんど現れない等の問題がある。また、15重量部より多い添加量では芯粒子上の改質微粒子層が厚くなることによって、本発明の方法のような瞬間的な熱処理では芯粒子表面に十分な熱が加わらず改質微粒子の融着固定化あるいは成膜化が達成されず、剥離、離脱によるフィルミングや飛散、画像カブリ等の問題が発生する可能性が高くなる。さらに高温の処理を施す場合には、球形化が進行したり、粒子同士の融着が起り望ましくない。このため上述の範囲で添加量を選択することで目的とする性能付与（帯電制御、保存性の向上等）ができ、かつ、よりストレスに強い強固な固定化、成膜化の状態が得られ、剥離、離脱がなく、クリーニング不良の発生もない良好なトナーが得られる。

【0082】尚、クリーニング性の改善と、トナーの球形化による帯電特性や流動性の改善とは相反する効果ではあるが、電子写真用の粉体トナーに求められる帯電特性や流動性は、使用する複写機やプリンターによって変わるので、球形化による帯電特性や流動性の改善が必ずしも必要とは限らない。

【0083】〔実施の形態2〕本実施の形態のトナーは、結着樹脂および着色剤を含む不定形の芯粒子表面上に、改質微粒子を固定化あるいは成膜化させたトナーであり、上記改質微粒子が重量平均分子量 (Mw) が30,000~800,000の範囲内の重合体微粒子である。

【0084】上記構成によれば、改質微粒子が重量平均分子量30,000~800,000の重合体微粒子であるので、芯粒子を保護してトナーの耐熱性（保存安定性）を向上させる殻として十分な強度を有するとともに、重合体微粒子と芯粒子との相溶性に優れている。このため、重合体微粒子の固定化あるいは成膜化により、不定形の芯粒子を球形化させることなく、重合体微粒子と芯粒子とを融着させて、高い強度を有する膜を芯粒子表面上に形成することができる。この結果、連続コピー時の現像槽内での機械的ストレス等による、重合体微粒子の離脱、剥離、および遊離を防止できるので、フィルミング、トナー飛散、カブリ等の発生による画像品質の劣化を防止することができる。また、トナーが球形化されることによるクリーニング不良の発生を防止することができる。

【0085】重合体微粒子の重量平均分子量が30,000未満であると、固定化あるいは成膜化された重合体微粒子が、芯粒子を保護してトナーの耐熱性（保存安定性）を向上させる殻としての強度に劣る。このため、トナーを用いて連続コピーを行った時に、現像槽内での機械的ストレス等により、重合体微粒子の離脱、剥離、および遊離を引き起こし、画像品質の劣化を招く。従って、重合体微粒子の重量平均分子量が30,000未満であるトナーは、経時安定性に劣るので、好ましくない。

【0086】また、重合体微粒子の重量平均分子量が800,000を超える場合には、芯粒子と重合体微粒子との相溶性が悪くなり、通常の製造条件（固定化条件あるいは成膜化条件）では芯粒子と重合体微粒子との融着が不完全となるので、重合体微粒子を芯粒子表面上へ強固に固定化あるいは成膜化することができない。このため、トナーを用いて連続コピーを行った時に、現像槽内での機械的ストレス等により、重合体微粒子の離脱、剥離、および遊離を引き起こし、画像品質の劣化を招く。また、芯粒子と重合体微粒子との相溶性を高めるべく、強い機械的衝撃力や熱エネルギー等により重合体微粒子を芯粒子表面上に固定化あるいは成膜化させると、機械的衝撃力や熱エネルギー等がトナーにかかり過ぎる。この結果、トナーが、角の取れた球形の形状となり、クリーニング不良を引き起こす。従って、重合体微粒子の重量平均分子量が800,000を超えるトナーは、経時安定性およびクリーニング性を両立できないので、好ましくない。

【0087】上記の重合体微粒子の重量平均分子量は、

50,000~200,000の範囲内であることが望ましい。重合体微粒子の重量平均分子量を上記範囲内に調整することにより、芯粒子と重合体微粒子との相溶性をさらに高め、芯粒子と重合体微粒子との融着による成膜強度をさらに高めることができる。従って、連続コピー時の現像槽内での機械的ストレス等による、重合体微粒子の離脱、剥離、および遊離の防止と、トナーの球形化によるクリーニング不良の防止とをさらに確実に両立できる。また、低温定着可能な芯粒子表面上に、耐熱性に優れた重合体微粒子を固定化あるいは成膜化できるので、低温定着可能で、かつ耐熱性（保存安定性）に優れたトナーを提供することができる。

【0088】重合体微粒子の重量平均分子量が50,000未満の場合には、固定化あるいは成膜化された重合体微粒子が、芯粒子を保護してトナーの耐熱性（保存安定性）等を向上させる殻として十分な強度を保持することができない。このため、トナーを用いて連続コピーを行った時に、現像槽内での機械的ストレス等により、該重合体微粒子の離脱、剥離、および遊離を若干引き起こし、若干の画像品質の劣化を招く。このため、トナーの経時安定性が不十分となり、トナーの保存安定性の劣化を招く。

【0089】また、重合体微粒子の重量平均分子量が200,000を超える場合には、成膜後の重合体微粒子の強度が、低温定着性を有する芯粒子を保護する殻として高すぎる。このため、芯粒子が低温定着性を十分に発揮することができず、トナーの低温定着性（低エネルギー定着性）が不十分となる。

【0090】なお、本発明における重合体微粒子（あるいは有機系改質微粒子）の重量平均分子量は、下記のゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いた測定方法によって測定されたものとする。

【0091】すなわち、まず、試料0.1gを30mlのテトラヒドロフランに完全に溶解した後、目開き0.45μmのテフロン製ろ過器にて濾過し、ろ液を試料溶液とする。

【0092】次いで、容量5mlの注射器を用いて上記試料溶液をゲルパーミエーションクロマトグラフィー本体（商品名「HLC-802UR」、東洋曹達工業株式会社製）のカラムに注入し、展開溶媒としてテトラヒドロフランを流速1.2ml/min.で流通させて、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのチャートを得る。なお、上記のカラムとしては、例えば、「G7000H×L」、「GMH₆」、「G2500H₃」（いずれも商品名、東洋曹達工業株式会社製）等を用いることができる。

【0093】そして、得られたチャートの1カウントを任意の幅に分割（精度向上のためには、5分割以上が好ましい）してその高さ（検出量）を求め、予め作成しておいた検量線を用いて、スチレン換算で試料の重量平均

分子量を算出する。なお、検量線は、標準ポリスチレンを用いて、カウント数と重量平均分子量との関係を片対数グラフにプロットすることにより作成する。

【0094】重合体微粒子は、1種の単量体を重合して得られる単独重合体微粒子であってもよく、2種以上の単量体を重合して得られる共重合体微粒子であってもよい。重合体微粒子を得るための単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、i s o -ブチルアクリレート、n -ブチルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、i s o -ブチルアクリレート、n -ブチルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；スチレン；p -メチルスチレン等のアルキル置換スチレン等が挙げられる。さらに、重合体微粒子を得るための単量体として、ビニルベンジクロリド等のようなハロゲン含有単量体や、アミノ基、アミド基、カルボン酸、スルホン酸等の極性基を有する単量体、例えば、スチレンスルホン酸ナトリウム、アクリル酸、メタクリル酸、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等を用いることもできる。

【0095】重合体微粒子は、アクリル酸アルキルエステル、メタアクリル酸アルキルエステル、スチレン、およびアルキル置換スチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体を重合して得られる重合体微粒子であることが好ましく、アルキル基の炭素数が4以下のアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が4以下のメタアクリル酸アルキルエステル、スチレン、およびアルキル基の炭素数が4以下のアルキル置換スチレンからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体を重合して得られる重合体微粒子であることがさらに好ましい。

【0096】これらにより、芯粒子と重合体微粒子との相溶性をさらに高め、芯粒子と重合体微粒子との融着による成膜強度を高めることができる。従って、連続コピー時の現像槽内での機械的ストレス等による、重合体微粒子の離脱、剥離および遊離の防止と、トナーの球形化によるクリーニング不良の防止とをさらに確実に両立可能なトナーを提供できる。

【0097】尚、本実施の形態のトナーにおいても、実施の形態1のトナーと同様に、芯粒子の結着樹脂のSP値と有機系改質微粒子のSP値との差の絶対値が2.0以下である場合には両者の相溶性がよく、強固な固定化、成膜化が可能であり、改質微粒子の剥離、離脱等のない良好な状態が得られる。そのため、重合体微粒子が上記の特定の単量体を重合して得られる重合体微粒子である場合、結着樹脂がスチレンー（メタ）アクリル樹脂であることが特に好ましい。

【0098】また、上記重合体微粒子は、正または負の帯電性を有していることが望ましい。重合体微粒子に正または負の帯電性を付与するためには、単量体の重合反

10

20

30

40

50

応を、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、アミジノプロパン塩酸塩等の水溶性重合開始剤を用いて行うか、あるいは、アミノ基、アミド基、カルボン酸、スルホン酸等の極性基を持つ単量体の存在下で用いて行えばよい。

【0099】単量体の重合方法としては、公知の重合法、例えば、乳化重合、ソープフリー乳化重合、分散重合等が用いられる。通常の乳化重合法では、おおよそ0.05~0.1 μ mの重合体微粒子を得ることができる。また、通常のソープフリー乳化重合では、おおよそ0.1~3 μ mの重合体微粒子を得ることができる。さらに、通常の分散重合法では、おおよそ0.2~10 μ mの重合体微粒子を得ることができる。尚、ソープフリー乳化重合とは、界面活性剤を用いない乳化重合である。

【0100】本発明における重合体微粒子は、芯粒子の表面に固定化あるいは成膜化されて、低温定着性を有する芯粒子を保護するための耐熱性保護膜（殻）を形成することにより、トナーの耐熱性（保存安定性）を向上させる機能を有している。

【0101】そのため、上記重合体微粒子および上記芯粒子の熱的特性は、上記重合体微粒子のガラス転移点（T_{g2}）が上記芯粒子のガラス転移点（T_{g1}）よりも高く、かつ、上記芯粒子のガラス転移点が40℃~65℃であり、上記重合体微粒子のガラス転移点が58℃~100℃となっている。重合体微粒子のガラス転移点の範囲が上記に調整されていることにより、本実施の形態のトナーは、低温定着性と、耐ブロッキング性および経時安定性とを兼ね備えている。

【0102】上記重合体微粒子のガラス転移点が58℃未満である場合には、トナーを保存するトナーボトル内等においてトナーの自重によりトナーが変形しやすくなる。このため、隣接するトナー粒子間の接触面積が大きくなり、トナー粒子間力が増大するので、トナー粒子が互いに融着してブロッキングが発生しやすくなる。さらに、連続コピー時の現像槽内での熱的ストレス等により、重合体微粒子の融解、離脱等が生じ、トナー自体あるいはキャリア等の摩擦帯電部材の劣化を引き起こす。このため、画像品質の劣化を招き、トナーの経時安定性を保持できなくなる。一方、上記重合体微粒子のガラス転移点が100℃を超える場合には、特に低温での定着性が悪くなり、低温定着用設計された芯粒子が低温定着性を発現できず、トナーの低温定着性を保持できなくなる。

【0103】また、芯粒子のガラス転移点が40℃未満である場合には、連続コピー時の現像槽内での機械的ストレスや熱的ストレス等により、トナーの変形、分解、トナーのキャリア等の融着による摩擦帯電部材等の劣化を引き起こす。このため、画像品質の劣化を招き、トナーの経時安定性を保持できなくなる。また、場合によつ

ては、トナー粒子の融着によって現像剤が現像槽内で固まり、ロックすることがある。一方、芯粒子のガラス転移点が65℃を超える場合には、特に低温での定着性が悪くなる。また、芯粒子と重合体微粒子との相溶性が低くなり、芯粒子と重合体微粒子との融着により芯粒子上に形成される重合体微粒子からなる膜の強度が不十分となる。

【0104】なお、本発明における重合体微粒子（あるいは有機系改質微粒子）のガラス転移点は、JIS K 7121⁻¹⁹⁸⁷ およびASTM D3418-82に規定された熱流束示差走査熱量測定方法に準じて、示差走査熱量計（商品名「DCS220型」、セイコー電子工業株式会社製）を用いて測定された中間ガラス転移点（中間点ガラス転移温度）とする。

【0105】本発明における重合体微粒子は、芯粒子の表面に固定化あるいは成膜化されて薄膜状となり、これによって芯粒子の機能を損なうことなく芯粒子を保護する機能を有するものである。このため、重合体微粒子の体積平均粒径が大きすぎると、重合体微粒子がその機能を発現できなくなる。よって、本発明における重合体微粒子は、体積平均粒径が0.05~5.0 μ mの範囲内であることが好ましく、体積平均粒径が0.05~1.0 μ mの範囲内であることがより好ましい。また、重合体微粒子の体積平均粒径は、芯粒子の体積平均粒径の1/5以下であることが好ましく、芯粒子の体積平均粒径の1/20以下であることがさらに好ましい。

【0106】本実施の形態のトナーにおける重合体微粒子の含有量は、実施の形態1のトナーにおける有機系改質微粒子の含有量の場合と同様の理由から、芯粒子の重量100重量部に対して0.1重量部~15重量部とすることがより望ましい。

【0107】本発明における芯粒子は、結着樹脂および着色剤を含んでいる。上記の結着樹脂としては、前記実施の形態1で例示したものを使用することができる。また、上記の着色剤としては、公知のものが全て使用でき、例えば、カーボンブラック、鉄黒、ニグロシン、ベンジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンブルー等が挙げられる。芯粒子における着色剤の含有量は、結着樹脂100重量部に対し、3~12重量部の範囲内であることが好ましい。

【0108】また、上記芯粒子には、トナーを磁性現像剤として用いるために、磁性粉を含有させてもよい。上記磁性粉としては、磁場中に置かれたときに磁化される物質からなる粉を用いることができ、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉末；マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の強磁性金属酸化物の粉末等が挙げられる。

【0109】さらに、上記芯粒子には、トナーの定着時のオフセットを防止し、トナーの定着特性および現像特性をより向上させるために、離型剤を含有させてもよ

い。上記離型剤としては、低分子量のエチレン系オレフィン重合体を用いることができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン骨格を有するアイオノマー等が挙げられる。なお、低分子量とは、一般に、重量平均分子量が10,000以下であることを指す。

【0110】上記離型剤の含有量は、トナーの全重量100重量部に対して、0.1～5重量部の範囲内であることが好ましく、0.2～3重量部の範囲内であることがさらに好ましい。離型剤の含有量が0.1重量部未満である場合には、トナーの定着特性および現像特性を向上させる効果が小さくなる。また、離型剤の含有量が5重量部を超えると、トナーの凝集性が増して、トナーの流動性が低下する。

【0111】また、芯粒子の粒径は、通常、使用されるトナー粒子の粒径でよく、体積平均粒径で $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ の範囲内が適当である。

【0112】本実施形態にかかるトナーは、実施の形態1と同様に、芯粒子表面上に重合体微粒子を付着分散させた後、熱気流中に曝す方法により製造される。

【0113】熱気流中での熱処理により、芯粒子表面と、芯粒子表面上に付着分散された重合体微粒子とに対して、それらの軟化点以上の温度となるような熱エネルギーが加わる一方、芯粒子の内部には芯粒子が軟化するような熱は加わらない。よって、芯粒子の形状が不定形を保持したまま、重合体微粒子が、芯粒子表面上に融着されて固定化あるいは成膜化される。

【0114】芯粒子表面上への重合体微粒子の付着分散は、芯粒子及び改質微粒子をヘンシェルミキサー等の攪拌機で攪拌して、ファン・デル・ワールス力及び静電気力による改質微粒子の芯粒子表面上への付着分散状態を形成し、規則混合状態の混合粒子とすればよい。

【0115】上記熱気流中での熱処理は、図2に示す前記の熱処理装置を用いて、実施の形態1と同様に行えばよいが、本実施の形態では、熱気流の温度が 150°C ～ 400°C の範囲内である。

【0116】熱気流中での処理において、熱気流の温度が 150°C 未満では、重合体微粒子を十分成膜化することができない。このため、連続コピー時の現像槽内での機械的ストレス等により、重合体微粒子の離脱、剥離、および遊離を引き起こし、画像品質の劣化をきたす。つまり、トナーの経時安定性が悪くなる。また、熱気流の温度が 400°C を超えると、芯粒子の球形化が進み、クリーニング不良を引き起こす。また、熱処理時にトナー粒子同士の融着や凝集が起こり、所定粒径のトナーが得られにくい。

【0117】さらに、熱処理時にトナー粒子が熱処理装置内部に融着するので、収率が悪くなり、製造上問題がある。尚、熱気流中での熱処理は、芯粒子の球形化を防

止するために、瞬間的（1秒以下）に行うことが望ましい。

【0118】本実施の形態にかかるトナーは、芯粒子表面上に重合体微粒子を付着分散させた後、付着分散された重合体微粒子に機械的衝撃力を与える方法によっても製造できる。機械的衝撃力を与える方法としては、小粒径粒子処理に向いており、熱蓄積が少ないことから、ハイブリダイゼーションシステム（株式会社奈良機械製作所製）、コスモシステム（川崎重工工業株式会社製）等の装置を用いる高速気流中衝撃法が好ましい。

【0119】尚、本発明にかかるトナーは、そのまま電子写真用の1成分現像剤として用いてもよく、必要に応じて、鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、ガラスビーズ、ニッケル粉等のキャリア粒子と混合して、電子写真用（静電潜像現像用）の2成分現像剤として用いてもよい。また、本発明にかかるトナーは、粉体の自由流動性改良の目的で、疎水性コロイド状シリカ微粉末、酸化チタン微粉末、マグネタイト等の研磨剤微粒子と混合して用いることもできる。

【0120】本発明にかかるトナーを被転写材に定着する方法としては、公知の熱ロール定着方式が適用され得る。

【0121】

【実施例】まず、実施の形態1について、以下の実施例1～6に基づいてより具体的に説明する。

【0122】〔実施例1〕実施例1において使用する芯粒子は、スチレン・アクリル共重合バインダー樹脂100重量部、カーボンブラック6重量部、及び低分子ポリプロピレン3重量部をヘンシェルミキサーで混合し、二軸押し出し混練機を用いて 150°C の温度で熔融混練し、その混練物を冷却後、フェザーミルを用いて粗粉碎し、さらにジェットミル粉碎機にて粉碎、分級することによって得た。この芯粒子は、体積平均粒径 $10.5\mu\text{m}$ 、BET比表面積値（ S_1 ）が $1.70\text{m}^2/\text{g}$ の不定形の芯粒子であった。

【0123】有機系改質微粒子は、体積平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ でBET比表面積値（ S_2 ）が $37.8\text{m}^2/\text{g}$ のポリメチルメタクリレート（PMMA）からなる改質微粒子を用いた。

【0124】上記芯粒子及び改質微粒子を用いて、以下に示す方法によってトナーを生成した。

【0125】即ち、芯粒子100重量部に対する改質微粒子の添加量を5重量部（ $X=5/(100+5)\div 0.048$ ）として、芯粒子及び改質微粒子をヘンシェルタイプのみキサーに投入し、 1500rpm （ 10m/s の周速）で30分間混合攪拌した。これにより、ファン・デル・ワールス力及び静電気力による改質微粒子の芯粒子表面上への付着分散状態を形成し、規則混合状態の混合粒子を得た。

【0126】改質微粒子を固定化あるいは成膜化させる

10

20

30

40

50

熱気流処理には、熱気流表面改質装置サフュージングシステム（日本ニューマチック工業社製）を使用し、熱気流処理を行う雰囲気中に1秒以下の短時間だけ上記混合粒子を曝すことで、トナーを得た。

【0127】ここで、芯粒子のBET比表面積値（ S_1 ）、改質微粒子のBET比表面積値（ S_2 ）、及び得られたトナーのBET比表面積値（ S ）の測定には、BET比表面積測定装置ジェミニ2360（島津製作所製）を用い、1点測定法での値を採用した。

【0128】芯粒子の体積平均粒径及びトナーの体積平均粒径（ D ）の測定には、マルチサイザーII（コールター社製）を、改質微粒子の体積平均粒径の測定には、マスタサイザー（マルバーン・インスツルメンツ社製）を使用した。

*

サンプル No.	熱風温度 [℃]	体積平均粒径 [μm]	BET 比表面積値 S [m ² /g]
T 1	100	10.9	2.21
T 2	150	10.9	2.06
T 3	200	10.8	1.30
T 4	300	10.9	0.637
T 5	400	11.0	0.542
T 6	450	11.2	0.523

【0131】上記の得られたサンプルT1～T6各々に、流動化剤としてシリカ（R972、日本アエロジル株式会社）を0.3重量部添加混合し、1万枚の実写評価を行った結果と、前記（1）（4）（5）式に関する数値とを表2に示す。

【0132】実写評価には、シャープ社製複写機（SF-2027）を使用して1万枚連続実写を行い、画像カブリ、トナー飛散、フィルミング、及びクリーニング不良の各評価を行った。ここで、表中の○は実写後の評価が良好であり、△は実用限度レベルであり、×は不良で※

*【0129】実施例1では、上記熱気流処理時の熱風温度を変えて、表1に示すサンプルT1～T6のトナーを得た。即ち、体積平均粒径が10.5μmでBET比表面積値が1.70m²/gの不定形の芯粒子表面上に、体積平均粒径が0.15μmでBET比表面積値が37.8m²/gのPMMA改質微粒子を5重量部添加した混合粒子を、100℃～450℃内の各温度で熱気流処理を行った。尚、 $S_1=1.70$ [m²/g]、 $S_2=37.8$ [m²/g]、 $X=0.048$ であるので、前記（2）式より、混合粒子のBET比表面積値（ S_0 ）は3.43 [m²/g]と計算される。

【0130】

【表1】

※あることを示している。尚、サンプルT1の評価はフィルミングのため画像劣化が著しく6000枚の時点で中断した。

【0133】また、表中の S/S_0 は（1）（4）

（5）式の左辺 S_0 の係数に相当し、 S/S_{calc} は右辺の S_{calc} の係数に相当する。また、トナーの比重（ ρ ）は 1.1×10^6 [g/m³]であった。

【0134】

【表2】

サンプル No.	1万枚実写後の評価				0.60S ₀	1.10 S _{calc}	S _{calc} = 3/(ρD/2)	S/S ₀	S/S _{calc}
	カブリ	トナー 飛散	フィルミング	クリーニング不良					
T 1	×	×	×	○	2.058	0.550	0.500	0.64	4.42
T 2	△	○	○	○	2.058	0.550	0.500	0.60	4.12
T 3	○	○	○	○	2.058	0.556	0.505	0.38	2.57
T 4	○	○	○	○	2.058	0.550	0.500	0.19	1.27
T 5	○	○	○	○	2.058	0.546	0.496	0.15	1.12
T 6	×	△	×	×	2.058	0.536	0.487	0.14	1.07

○：良好、△：良（実用限度レベル）、×：不良

【0135】これによれば、100℃で熱気流処理を施したサンプルT1では、改質微粒子の固定化が不十分であり、カブリやトナー飛散が発生し、かつ実写5000枚付近の段階でフィルミングが発生した。また、450

℃で熱気流処理を施したサンプルT6では、実写8500枚付近の段階でクリーニング不良が発生し、それに伴いカブリやトナー飛散が発生した。

【0136】これにより、熱風温度条件は100℃より

高く450℃未満が好ましいことがわかる。このときのBET比表面積条件は $0.64 > S/S_0 > 0.14$ 、 $4.42 > S/S_{calc} > 1.07$ であり、トナーのBET比表面積値の上限は S_0 に基づき、下限は S_{calc} に基づくことから、 $0.64 S_0 > S > 1.07 S_{calc}$ の条件が得られる。

【0137】また、サンプルT2～T5では、1万枚実写後の各評価は実用限度レベル以上であり、良好な画像が得られたので、熱風温度条件は150℃～400℃が望ましいことがわかる。このときのBET比表面積条件は $0.60 \leq S/S_0 \leq 0.15$ 、 $4.12 \leq S/S_{calc} \leq 1.12$ であるので、上記と同様の理由から、 $0.60 S_0 \geq S \geq 1.12 S_{calc}$ の条件が得られる。

【0138】さらに、サンプルT3～T5では、すべての評価が良好であったので、熱風温度条件が200℃～400℃の場合がさらに好ましいことが確認された。このときのBET比表面積条件は $0.38 \leq S/S_0 \leq 0.15$ 、 $2.57 \leq S/S_{calc} \leq 1.12$ であるので、上記と同様の理由から、 $0.38 S_0 \geq S \geq 1.12 S_{calc}$ の条件が得られる。

*20

サンプル No.	PMMA改質微粒子		混合粒子	表面改質トナー	
	体積平均粒径 [μm]	BET 比表面積値 S ₂ [m ² /g]	BET 比表面積値 S ₀ [m ² /g]	体積平均粒径 D [μm]	BET 比表面積値 S [m ² /g]
T7	0.1	55.9	4.30	10.6	0.788
T4	0.15	37.8	3.43	10.9	0.637
T8	0.4	13.7	2.28	11.6	0.621
T9	1.0	5.42	1.88	12.2	0.818
T10	2.0	2.83	1.76	12.0	1.25

【0142】上記の得られたサンプルT4、T7～T10各々に、実施例1と同様に、流動化剤としてシリカ(R972、日本アエロジル株式会社)を0.3重量部添加混合し、1万枚の実写評価を行った結果と、上記

(1) (4) (5) 式に関する数値とを表4に示す。こ※

*【0139】尚、熱気流処理を施したトナーのBET比表面積値の実測値は、完全球形を仮定した場合の計算値に比較的近い値をとる場合があるが、これは粒子表面が平滑化されることによるものであり、完全球形を仮定した場合の計算値のおおよそ1.1倍以上の比表面積を有するものであれば、ほとんど球形化されておらず十分に不定形を維持していることをSEM観察で確認している。

【0140】〔実施例2〕熱気流処理時の温度を一定とし、改質微粒子の体積平均粒径を変化させること以外は実施例1と同様にして、表3に示すサンプルT4、T7～T10のトナーを得た。即ち、体積平均粒径が10.5μmでBET比表面積値(S_0)が1.70m²/gの不定形の芯粒子表面上に、体積平均粒径が0.1μm～2.0μmのPMMA改質微粒子を5重量部添加したそれぞれの混合粒子を、300℃の温度で熱気流処理を行った。

【0141】

【表3】

※こで、実写評価の方法は前記実施例1と同様であり、またトナーの比重(ρ)も同様の 1.1×10^6 [g/m³]であった。

【0143】

【表4】

サンプル No.	1万枚実写後の評価				0.60S ₀	1.10 S _{calc}	S _{calc} = 3/(ρD/2)	S/S ₀	S/S _{calc}
	カブリ	トナー飛散	フィルミグ	クリーニング不良					
T7	○	○	○	○	2.58	0.567	0.515	0.18	1.53
T4	○	○	○	○	2.06	0.550	0.500	0.19	1.27
T8	○	○	○	○	1.37	0.517	0.470	0.27	1.32
T9	△	○	○	○	1.23	0.492	0.447	0.33	1.83
T10	×	×	○	○	1.06	0.501	0.455	0.71	2.75

○：良好、△：良（実用限度レベル）、×：不良

【0144】これによれば、体積平均粒径が2.0μmのPMMA改質微粒子を使用したサンプルT10では、画像白地カブリが悪く、トナー飛散が発生し、実使用に

耐えないレベルであった。これは芯粒子との付着が達成されずに遊離した改質微粒子が単独で多く存在し、微粉トナーが多くなると、均一な成膜処理がなされない

ため、帯電安定性が劣ったことに起因すると考えられる。

【0145】これにより、PMMA改質微粒子は体積平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ 未満のものが好ましいことがわかる。このときのBET比表面積条件は $0.71 > S/S_0$ 、 $2.75 > S/S_{\text{calc}}$ であり、トナーのBET比表面積値の上限は S_0 に基づくことから、 $0.71 S_0 > S$ の条件が得られる。

【0146】また、サンプルT7、T4、T8、及びT9では実用限度レベル以上の実写特性を得ることができたので、PMMA改質微粒子は体積平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ のものがより望ましい。このときのBET比表面積条件は $0.33 \geq S/S_0$ 、 $1.83 \geq S/S_{\text{calc}}$ であるので、上記と同様の理由から、 $0.33 S_0 \geq S$ の条件が得られる。

【0147】さらに、サンプルT7、T4、及びT8ではすべての評価が良好であったので、PMMA改質微粒*

*子は体積平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ ～ $0.4\mu\text{m}$ のものがさらに望ましい。このときのBET比表面積条件は $0.27 \geq S/S_0$ 、 $1.53 \geq S/S_{\text{calc}}$ であるので、上記と同様の理由から、 $0.27 S_0 \geq S$ の条件が得られる。

【0148】〔実施例3〕熱気流処理時の温度を一定とし、改質微粒子の添加量を変化させること以外は実施例1と同様にして、表5に示すサンプルT4、T11～T14のトナーを得た。即ち、体積平均粒径が $10.5\mu\text{m}$ でBET比表面積値(S_1)が $1.70\text{m}^2/\text{g}$ の不定形の芯粒子表面上に、体積平均粒径が $0.15\mu\text{m}$ でBET比表面積値(S_2)が $37.8\text{m}^2/\text{g}$ のPMMA改質微粒子を0.1重量部～2.0重量部添加したそれぞれの混合粒子を、 300°C の温度で熱気流処理を行った。

【0149】

【表5】

サンプル No.	PMMA改質微粒子		混合粒子	表面改質トナー	
	添加量 〔重量部〕	組成比 X		体積平均粒径 D〔 μm 〕	BET比表面積値 S〔 m^2/g 〕
T11	0.1	0.0010	1.74	10.6	0.568
T12	1	0.010	2.06	10.6	0.582
T4	5	0.048	3.43	10.9	0.637
T13	15	0.13	6.39	11.5	3.67
T14	20	0.17	7.84	11.8	6.19

【0150】上記の得られたサンプルT4、T11～T14各々に、実施例1と同様に、流動化剤としてシリカ(R972、日本アエロジル株式会社)を0.3重量部添加混合し、1万枚の実写評価を行った結果と、上記

(1)(4)(5)式に関する数値とを表6に示す。こ※

※こで、実写評価の方法は前記実施例1と同様であり、またトナーの比重(ρ)も同様の $1.1 \times 10^6 [\text{g}/\text{m}^3]$ であった。

【0151】

【表6】

サンプル No.	1万枚実写後の評価				0.603g	1.10 S _{calc}	S _{calc} = 3/($\rho D/2$)	S/S ₀	S/S _{calc}
	カブリ	トナー飛散	フィリング	クリーニング不良					
T11	○	○	○	△	1.04	0.567	0.515	0.32	1.10
T12	○	○	○	○	1.24	0.550	0.515	0.28	1.13
T4	○	○	○	○	2.06	0.517	0.500	0.19	1.27
T13	△	△	○	○	3.83	0.492	0.474	0.57	7.74
T14	×	×	×	○	4.70	0.501	0.462	0.79	13.4

○：良好、△：良（実用限度レベル）、×：不良

【0152】これによれば、PMMA改質微粒子を20重量部添加して熱気流処理を施したサンプルT14では、カブリが悪く、トナー飛散の発生、8000枚程度の実写時点でフィリングも発生し、実使用に耐えないレベルであった。

【0153】これにより、PMMA改質微粒子の添加量

は20重量部未満のものが好ましいことがわかる。このときのBET比表面積条件は $0.79 > S/S_0$ 、 $3.4 > S/S_{\text{calc}}$ であり、トナーのBET比表面積値の上限は S_0 に基づき、下限は S_{calc} に基づくことから、 $0.79 S_0 > S$ の条件が得られる。

【0154】また、サンプルT11、T12、T4、T

13では、実用限度レベル以上の実写特性が得られたので、PMMA改質微粒子の芯粒子に対する添加量は0.1重量部～1.5重量部がさらに好ましい。このときのBET比表面積条件は $0.57 \geq S/S_0$ 、 $7.74 \geq S/S_{calc} \geq 1.10$ であるので、上記と同様の理由から、 $0.57 S_0 \geq S \geq 1.10 S_{calc}$ の条件が得られる。

【0155】さらに、サンプルT12、T4ではすべての評価が良好であったので、PMMA改質微粒子の芯粒子に対する添加量は1重量部～5重量部がより好ましい。このときのBET比表面積条件は $0.28 \geq S/S_0 \geq 0.19$ 、 $1.27 \geq S/S_{calc} \geq 1.13$ であるので、上記と同様の理由から、 $0.28 S_0 \geq S \geq 1.13 S_{calc}$ の条件が得られる。

【0156】以上の実施例1～3により、望ましいBET比表面積条件は $0.64 S_0 > S > 1.07 S_{calc}$ となり、より好ましい条件は $0.60 S_0 \geq S \geq 1.10 S_{calc}$ となり、また、さらに好ましい条件は $0.38 S_0 \geq S \geq 1.12 S_{calc}$ となることが確認された。

【0157】〔実施例4〕改質微粒子のガラス転移点（ T_{g2} ）及び重量平均分子量（ M_w ）を一定とし、芯粒子のガラス転移点（ T_{g1} ）を変えること以外は実施例1と同様にして、表7に示すサンプルT15～T19のトナーを得た。即ち、体積平均粒径を $10.5 \mu m$ に調整し、ガラス転移点が $35^\circ C \sim 75^\circ C$ の芯粒子表面上に、体積平均粒径が $0.15 \mu m$ 、ガラス転移点が $72^\circ C$ 、重量平均分子量が12万のPMMA改質微粒子を5重量部添加したそれぞれの混合粒子を、 $300^\circ C$ の温度*

*で熱気流処理を行った。

【0158】また、芯粒子のガラス転移点（ T_{g1} ）及び改質微粒子の重量平均分子量（ M_w ）を一定とし、改質微粒子のガラス転移点（ T_{g2} ）を変えること以外は実施例1と同様にして、表7に示すサンプルT17、T20～T23のトナーを得た。即ち、体積平均粒径を $10.5 \mu m$ に調整し、ガラス転移点が $55^\circ C$ の芯粒子表面上に、体積平均粒径が $0.15 \mu m$ 、ガラス転移点が $55^\circ C \sim 108^\circ C$ 、重量平均分子量が12万のPMMA改質微粒子を5重量部添加したそれぞれの混合粒子を、 $300^\circ C$ の温度で熱気流処理を行った。

【0159】さらに、上記の得られたトナーサンプルT15～T23各々に、実施例1と同様に、流動化剤としてシリカ（R972、日本アエロジル株式会社）を0.3重量部添加混合し、1万枚の実写評価、定着性、及び保存性の試験を行った結果を表7に併せて示す。

【0160】ここで、実写評価の方法は、実施例1と同様である。

【0161】定着性の評価には、摩擦堅牢度試験器を用いた砂消しゴム（ライオン社製ER-502K）によるこすり試験（1kg荷重）を行い、こすり残存率で判定した。ここでは、80%以上のこすり残存率であれば、実使用上問題ないレベルであるとしている。

【0162】保存性の評価は、トナーを前記複写機（SF-2027）用のカートリッジに320g入れ、 $45^\circ C$ にて2週間放置後のブロッキングの有無で判定した。

【0163】

【表7】

サンプル No.	芯粒子 T_{g1} [$^\circ C$]	改質微粒子		表面改質トナー				
		T_{g2} [$^\circ C$]	M_w	1万枚実写後の評価			定着性	保存性
				カブリ	フィニング	クリーニング不良		
T15	75	72	12万	○	○	○	×	○
T16	70			○	○	○	○	○
T17	55			○	○	○	○	○
T18	40			○	○	○	○	○
T19	35			×	×	×	○	×
T20	55	108	12万	×	×	○	×	○
T21		100		○	○	○	○	○
T17		72		○	○	○	○	○
T22		60		○	○	○	○	○
T23		55		×	○	×	○	×

○：良好、△：良（実用限度レベル）、×：不良

【0164】これによれば、サンプルT16～T18では、実写評価、定着性、及び保存性のいずれも良好であるので、芯粒子のガラス転移点は $40^\circ C \sim 70^\circ C$ が好ましいことが確認された。一方、ガラス転移点が $75^\circ C$ の

サンプルT15では定着性が劣り、ガラス転移点が $35^\circ C$ のサンプルT19では実写評価がすべて悪く、さらに保存性も劣るために、これらは実使用に耐えない。

【0165】また、サンプルT21、T17、T22で

は、実写評価、定着性、及び保存性のいずれも良好であるので、改質微粒子のガラス転移点は60℃～100℃が好ましい。一方、ガラス転移点が108℃のサンプルT20ではカブリが悪く、フィルミングが発生し、さらに定着性も劣ると共に、ガラス転移点が55℃のサンプルT23ではカブリが悪く、クリーニング不良が発生し、さらに保存性も劣るために、これらは実使用に耐えない。

【0166】〔実施例5〕芯粒子のガラス転移点（ T_g ）及び改質微粒子のガラス転移点（ T_{g2} ）を一定と*10

サンプル No.	芯粒子 T_{g1} 〔℃〕	改質微粒子		表面改質トナー				
		T_{g2} 〔℃〕	Mw	1万枚実写後の評価			定着性	保存性
				カブリ	フィルミング	クリーニング不良		
T24	55	72	4.5万	○	○	○	×	×
T25			5万	○	○	○	○	○
T17			12万	○	○	○	○	○
T26			21万	○	○	○	○	○
T27			25万	×	×	×	×	○

○：良好、△：良（実用限度レベル）、×：不良

【0168】これによれば、サンプルT25、T17、T26では、実写評価、定着性、及び保存性のいずれも良好であるので、改質微粒子の重量平均分子量は5万～21万が好ましいことが確認された。一方、重量平均分子量が4.5万のサンプルT24では定着性及び保存性が劣り、重量平均分子量が25万のサンプルT27では実写評価がすべて悪く、さらに定着性も劣るために、これらは実使用に耐えない。

【0169】〔実施例6〕芯粒子としてスチレン-アクリル共重合体あるいはポリエステル樹脂を用い、改質微粒子としてPMMAあるいはスチレン-PBMA共重合体を用いて、図9に示すサンプルT28～T30のトナ※

*し、改質微粒子の重量平均分子量（Mw）を変える以外は実施例1と同様にして、表8に示すサンプルT17、T24～T27のトナーを得た。即ち、体積平均粒径を10.5μmに調整し、ガラス転移点が55℃の芯粒子表面上に、体積平均粒径が0.15μm、ガラス転移点が72℃、重量平均分子量が4.5万～25万のPMM A改質微粒子を5重量部添加したそれぞれの混合粒子を、300℃の温度で熱気流処理を行った。

【0167】

【表8】

※一を得た。即ち、体積平均粒径を10.5μmに調整した2種の芯粒子表面上に、体積平均粒径が0.4μmでSP値の異なる改質微粒子を5重量部添加したそれぞれの混合粒子を、300℃の温度で熱気流処理を行い、体積平均粒径が約11.5μmのトナーを得た。

【0170】上記の得られたサンプルT28～T30各々に、実施例1と同様に、流動化剤としてシリカ（R972、日本アエロジル株式会社）を0.3重量部添加混合し、1万枚の実写評価を行った結果を表9に併せて示す。

【0171】

【表9】

サンプル No.	芯粒子		改質微粒子		SP 値 差の絶対 値	表面改質トナー	
	主樹脂組成	SP 値	組成	SP 値		1 万枚実写評価	
						カブリ	フィルミング
T 2 8	スチレン-アクリル	8.5	PMMA	9.8	1.3	○	○
T 2 9	ポリエステル	10.7	スチレン-PBMA	8.7	2.0	○	○
T 3 0	ポリエステル	10.7	スチレン-PBMA	8.5	2.2	×	×

○：良好、△：良（実用限度レベル）、×：不良

【0172】これによれば、芯粒子と改質微粒子のSP値差が2.2のサンプルT30では、改質微粒子が粒子表面上から剥離、離脱することにより、画像カブリがあり、7000枚の実写付近でフィルミングが発生した。これにより、SP値差は2.2未満であることが望ましく、サンプルT28及びT29では、良好な実写評価が

得られているので、SP値差が2.0以下がより好ましくことがわかる。

【0173】次に、実施の形態2について、以下の実施例7～23および比較例1～9に基づいてより具体的に説明する。

【0174】〔実施例7〕まず、結着樹脂としてのスチ

レン-アクリル共重合バインダー樹脂100重量部、着色剤としてのカーボンブラック6重量部、および、離型剤としての低分子量ポリプロピレン3重量部を、トナー材料供給部を備えた二軸押出し混練機を用いて、150℃の温度で熔融混練した。得られた熔融混練物を冷却した後、フェザーミルを用いて粗粉碎し、さらにジェットミル粉碎機（日本ニューマチック工業株式会社製）で粉碎および分級し、平均粒径10μmの芯粒子（A）を得た。該芯粒子（A）は、ガラス転移点が55℃であった。

【0175】また、メタクリル酸アルキルエステルとしてのメチルメタクリレート（MMA）50重量部およびイソブチルメタクリレート（iso-BMA）50重量部をソープフリー乳化重合させることにより、重合体微粒子（a）を得た。該重合体微粒子（a）は、重量平均分子量が120,000、体積平均粒径が0.2μm、ガラス転移点が85℃であった。

【0176】次に、芯粒子（A）100重量部と重合体微粒子（a）5重量部とを、ヘンシェルミキサーを用いて攪拌速度1,500rpmで30分間かけて混合攪拌し、芯粒子（A）の表面上に重合体微粒子（a）をファン・デル・ワールス力及び静電気力で付着させ、規則混合状態の混合物（オーダードミクスチャー）を得た。

【0177】続いて、熱気流表面改質装置（商品名「サフュージングシステム」、日本ニューマチック工業株式会社製）を用いて、上記の規則混合状態の混合物を300℃の熱気流中で約1秒処理することによりトナー

（1）を得た。なお、熱気流中表面改質装置による熱処理工程での収率は、97%であった。

【0178】得られたトナー（1）を電子写真方式の複写機（商品名「SF-2027」、シャープ株式会社製）に搭載し、50,000枚複写後の画質、および、80,000枚複写後の画質を評価したところ、共に良好であった。

【0179】なお、画質は、「良好」、「やや不良」（実用限度レベル）、「不良」の3段階で評価した。即ち、初期の画質と大差ない画質が保たれている場合を「良好」、初期の画質と比較して若干劣るが実用上問題ないレベルの画質である場合を「やや不良」、初期の画質と比較して明らかに劣り、実用上問題のある画質である場合を「不良」とした。

【0180】また、上記複写機を用いて80,000枚複写した後のクリーニング不良の有無を調べたところ、クリーニング不良は全く起こっていなかった。

【0181】さらに、トナー（1）320gを前記の電子写真方式の複写機用のトナーカートリッジに入れ、45℃で2週間放置した後のブロッキング（塊を生じる状態変化）の有無を調べることにより、保存安定性を評価したところ、保存安定性は良好であった。なお、保存安定性の評価においては、ブロッキングがなく、複写画質

も良好である場合を「良好」と評価し、ブロッキングがあり、複写画質が不良になる等の不具合を生じる場合には「不良」と評価するものとする。

【0182】また、トナー（1）は、摩擦堅牢度試験器を用いて砂消しゴム（商品名「ER-502K」、ライオン株式会社製）によるこすり残存率（定着率）を測定したところ、93%と良好な結果であった。なお、トナーのこすり残存率（定着率）は、80%以上であれば実用上問題ないレベルであるので、80%以上を「合格」と判定し、80%未満を「不合格」と判定するものとする。

【0183】さらに、トナー（1）の総合評価を、◎、○、×、××の4段階評価で評価したところ、トナー（1）は◎であった。なお、総合評価では、50,000枚複写後および80,000枚複写後の画質評価、保存安定性が共に良好で、かつ、クリーニング不良がなく、こすり残存率が90%以上である場合を「◎」、総合的に評価して複写機の実用上問題なく使用可能であるが、50,000枚複写後および80,000枚複写後の画質評価がやや不良であるか、あるいは、こすり残存率が80%を越え90%未満である場合を「○」、50,000枚複写後および80,000枚複写後の画質、保存安定性、クリーニング不良の有無、およびこすり残存率の各評価のうちの少なくとも1つが不良である場合を「×」または「××」と評価するものとする。また、「×」または「××」と評価された場合のうち、クリーニング不良や定着不良など、複写機の実用上最低限の特性すら発揮できず、ユーザーに受け入れられないと判断された場合を「××」、それ以外の場合を「×」と評価するものとする。

【0184】〔実施例8〕実施例7における重合体微粒子（a）に代えて、メチルメタクリレート50重量部およびイソブチルメタクリレート50重量部をソープフリー乳化重合させることにより得られた重量平均分子量が30,000である重合体微粒子（b）（体積平均粒径0.2μm、ガラス転移点81℃）を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー（2）を得た。

【0185】〔実施例9〕実施例7における重合体微粒子（a）に代えて、メチルメタクリレート50重量部およびイソブチルメタクリレート50重量部をソープフリー乳化重合させることにより得られた重量平均分子量が50,000である重合体微粒子（c）（体積平均粒径0.2μm、ガラス転移点83℃）を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー（3）を得た。

【0186】〔実施例10〕実施例7における重合体微粒子（a）に代えて、メチルメタクリレート50重量部およびイソブチルメタクリレート50重量部をソープフリー乳化重合させることにより得られた重量平均分子量が200,000である重合体微粒子（d）（体積平均粒径0.2μm、ガラス転移点86℃）を用いる以外

10

20

30

40

50

は、全て実施例7と同様にしてトナー（4）を得た。

【0187】〔実施例11〕実施例7における重合体微粒子（a）に代えて、メチルメタクリレート50重量部およびイソブチルメタクリレート50重量部をソープフリー乳化重合させることにより得られた重量平均分子量が800,000である重合体微粒子（e）（体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点87℃）を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー（5）を得た。

【0188】〔比較例1〕実施例7における重合体微粒子（a）に代えて、メチルメタクリレート50重量部およびイソブチルメタクリレート50重量部をソープフリー乳化重合させることにより得られた重量平均分子量が29,000である重合体微粒子（f）（体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点80℃）を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー（6）を得た。

【0189】〔比較例2〕実施例7における重合体微粒子（a）に代えて、メチルメタクリレート50重量部お

* よびイソブチルメタクリレート50重量部をソープフリー乳化重合させることにより得られた重量平均分子量が810,000である重合体微粒子（g）（体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点87℃）を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー（7）を得た。

【0190】〔比較例3〕比較例2における熱気流表面改質装置（サフュージングシステム）による熱気流中の芯粒子（A）および重合体微粒子（g）の熱処理の温度を450℃に変更する以外は、全て比較例2と同様にしてトナー（8）を得た。

【0191】トナー（2）～トナー（8）のトナーの製造条件をまとめて表10に示す。また、トナー（2）～トナー（8）をトナー（1）と同様の方法で評価することにより得られた結果を、トナー（1）の評価結果とともにまとめて表11に示す。

【0192】

【表10】

	トナー 名称	重 合 体 微 粒 子				芯 粒 子		改 質 装 置	
		名称	種 類	重量平均分子量 (Mw)	ガラス転移 点 (℃)	名称	ガラス転移 点 (℃)	名称	熱気流 温度
実施例7	(1)	(a)	MMA/iso-BMA 共重合体	120,000	85	(A)	55	サフュージ ングシステム	300
実施例8	(2)	(b)	同 上	30,000	81	(A)	55	同 上	300
実施例9	(3)	(c)	同 上	50,000	83	(A)	55	同 上	300
実施例10	(4)	(d)	同 上	200,000	86	(A)	55	同 上	300
実施例11	(5)	(e)	同 上	800,000	87	(A)	55	同 上	300
比較例1	(6)	(f)	同 上	29,000	80	(A)	55	同 上	300
比較例2	(7)	(g)	同 上	810,000	90	(A)	55	同 上	300
比較例3	(8)	(h)	同 上	810,000	90	(A)	55	同 上	450

【0193】

※ ※ 【表11】

	画質評価の結果		クリー ニング不良 の有無	保存安定性 (45℃、 2週間)	こすり残存率		総合 評価
	5万枚 コピー後	8万枚 コピー後			定着率 (%)	合否判定	
実施例7	良好	良好	なし	良好	93	合格	◎
実施例8	良好	やや不良	なし	良好	94	合格	○
実施例9	良好	良好	なし	良好	92	合格	◎
実施例10	良好	良好	なし	良好	91	合格	◎
実施例11	良好	良好	なし	良好	82	合格	○
比較例1	不良	不良	なし	良好	95	合格	×
比較例2	不良	不良	なし	良好	78	不合格	×
比較例3	不良	不良	あり	良好	77	不合格	××

【0194】〔実施例12〕まず、アクリル酸アルキルエステルとしてのメチルアクリレート（MA）15重量部と、スチレン（St）85重量部とをソープフリー乳

化重合させることにより、重量平均分子量119,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点83℃の重合体微粒子（h）を得た。

【0195】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(h)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(9)を得た。

【0196】〔実施例13〕まず、アクリル酸アルキルエステルとしてのエチルアクリレート(EA)15重量部と、スチレン85重量部とをソープフリー乳化重合させることにより、重量平均分子量125,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点75℃の重合体微粒子(i)を得た。

【0197】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(i)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(10)を得た。

【0198】〔実施例14〕まず、アクリル酸アルキルエステルとしてのn-ブチルアクリレート(BA)15重量部と、スチレン85重量部とをソープフリー乳化重合させることにより、重量平均分子量122,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点67℃の重合体微粒子(j)を得た。

【0199】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(j)を用いる以外は、20 全て実施例7と同様にしてトナー(11)を得た。

【0200】〔実施例15〕まず、メタクリル酸アルキルエステルとしてのエチルメタクリレート(EMA)40重量部と、スチレン60重量部とをソープフリー乳化重合させることにより、重量平均分子量125,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点82℃の重合体微粒子(k)を得た。

【0201】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(k)を用いる以外は、30 全て実施例7と同様にしてトナー(12)を得た。

【0202】〔実施例16〕まず、メタクリル酸アルキルエステルとしてのブチルメタクリレート(BMA)30重量部と、スチレン70重量部とをソープフリー乳化重合させることにより、重量平均分子量130,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点70℃の重合体微粒子(l)を得た。

【0203】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(l)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(13)を得た。

【0204】〔実施例17〕まず、n-ブチルメタクリ 40

レート(BMA)20重量部およびイソブチルメタクリレート80重量部をソープフリー乳化重合させることにより、重量平均分子量122,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点58℃の重合体微粒子(m)を得た。

【0205】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(m)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(14)を得た。

【0206】〔実施例18〕まず、メチルメタクリレート95重量部およびスチレン5重量部をソープフリー乳化重合させることにより、重量平均分子量124,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点100℃の重合体微粒子(n)を得た。

【0207】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(n)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(15)を得た。

【0208】〔比較例4〕まず、n-ブチルメタクリレート20重量部およびイソブチルメタクリレート80重量部をソープフリー乳化重合させることにより、重量平均分子量Mw122,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点56℃の重合体微粒子(o)を得た。

【0209】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(o)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(16)を得た。

【0210】〔比較例5〕まず、メチルメタクリレート95重量部およびスチレン5重量部をソープフリー乳化重合させることにより、重量平均分子量124,000、体積平均粒径0.2 μ m、ガラス転移点105℃の重合体微粒子(p)を得た。

【0211】次に、実施例7における重合体微粒子(a)に代えて、重合体微粒子(p)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(17)を得た。

【0212】トナー(1)およびトナー(9)～トナー(17)のトナーの製造条件をまとめて表12に示す。また、トナー(9)～トナー(17)をトナー(1)と同様の方法で評価することにより得られた結果を、トナー(1)の評価結果とともにまとめて表13に示す。

【0213】

【表12】

	トナー 名称	重合体微粒子				芯粒子		改質装置	
		名称	種類	重量平均分子量 (Mw)	ガラス転移 点 (°C)	名称	ガラス転移 点 (°C)	名称	熱気流 温度
実施例1	(1)	(a)	MMA/iso-BMA 共重合体	120,000	85	(A)	55	サフュージン グシステム	300
実施例12	(9)	(h)	MA/St共重合体	119,000	83	(A)	55	同上	300
実施例13	(10)	(i)	EA/St共重合体	125,000	75	(A)	55	同上	300
実施例14	(11)	(j)	BA/St共重合体	122,000	87	(A)	55	同上	300
実施例15	(12)	(k)	EMA/St共重合体	125,000	82	(A)	55	同上	300
実施例16	(13)	(l)	BMA/St共重合体	130,000	78	(A)	55	同上	300
実施例17	(14)	(m)	BMA/iso-BMA 共重合体	122,000	58	(A)	55	同上	300
実施例18	(15)	(n)	MMA/St共重合体	124,000	100	(A)	55	同上	300
比較例4	(16)	(o)	BMA/iso-BMA 共重合体	122,000	56	(A)	55	同上	300
比較例5	(17)	(p)	MMA/St共重合体	124,000	105	(A)	55	同上	300

【0214】

20 【表13】

	画質評価の結果		クリーニ ング不良 の有無	保存安定性 (45℃、 2週間)	こすり残存率		総合 評価
	5万枚 コピー後	8万枚 コピー後			定着率 (%)	合否判定	
実施例1	良好	良好	なし	良好	93	合格	◎
実施例12	良好	良好	なし	良好	92	合格	◎
実施例13	良好	良好	なし	良好	91	合格	◎
実施例14	良好	良好	なし	良好	93	合格	◎
実施例15	良好	良好	なし	良好	90	合格	◎
実施例16	良好	良好	なし	良好	92	合格	◎
実施例17	良好	良好	なし	良好	95	合格	◎
実施例18	良好	良好	なし	良好	87	合格	◎
比較例4	不良	不良	なし	不良	95	合格	××
比較例5	不良	不良	なし	良好	79	不合格	××

【0215】〔実施例19〕まず、スチレン・アクリル共重合バインダー樹脂100重量部、カーボンブラック6重量部、および低分子ポリプロピレン3重量部を用いて、実施例7と同様の方法により、ガラス転移点が40℃、平均粒径が10μmの芯粒子(B)を得た。次に、実施例7における芯粒子(A)に代えて、芯粒子(B)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(18)を得た。

【0216】〔実施例20〕まず、スチレン・アクリル共重合バインダー樹脂100重量部、カーボンブラック6重量部、および低分子ポリプロピレン3重量部を用いて、実施例7と同様の方法により、ガラス転移点が65℃、平均粒径が10μmの芯粒子(C)を得た。次に、

実施例7における芯粒子(A)に代えて、芯粒子(C)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(19)を得た。

【0217】〔比較例6〕まず、スチレン・アクリル共重合バインダー樹脂100重量部、カーボンブラック6重量部、および低分子ポリプロピレン3重量部を用いて、実施例7と同様の方法により、ガラス転移点が38℃、平均粒径が10μmの芯粒子(D)を得た。次に、実施例7における芯粒子(A)に代えて、芯粒子(D)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(20)を得た。

【0218】〔比較例7〕まず、スチレン・アクリル共重合バインダー樹脂100重量部、カーボンブラック6

重量部、および低分子ポリプロピレン3重量部を用いて、実施例7と同様の方法により、ガラス転移点が67℃、平均粒径が10 μ mの芯粒子(E)を得た。次に、実施例7における芯粒子(A)に代えて、芯粒子(E)を用いる以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(21)を得た。

【0219】トナー(1)およびトナー(18)～トナ*

* (21)のトナーの製造条件をまとめて表14に示す。また、トナー(18)～トナー(21)をトナー(1)と同様の方法で評価することにより得られた結果を、トナー(1)の評価結果とともにまとめて表15に示す。

【0220】

【表14】

	トナー 名称	重 合 体 微 粒 子				芯 粒 子		改 質 装 置	
		名称	種 類	重量平均分子量 (Mw)	ガラス転移 点 (℃)	名称	ガラス転移 点 (℃)	名称	熱気流 温度
実施例1	(1)	(a)	MMA/i so-BMA 共重合体	120,000	85	(A)	55	サフュージン グシステム	300
実施例19	(18)	(a)	同 上	120,000	85	(B)	40	同 上	300
実施例20	(19)	(a)	同 上	120,000	85	(C)	65	同 上	300
比較例6	(20)	(a)	同 上	120,000	85	(D)	38	同 上	300
比較例7	(21)	(a)	同 上	120,000	85	(E)	67	同 上	300

【0221】

※ ※【表15】

	画質評価の結果		クリーニ ング不良 の有無	保存安定性 (45℃、 2週間)	こすり残存率		総合 評価
	5万枚 コピー後	8万枚 コピー後			定着率 (%)	合否判定	
実施例1	良好	良好	なし	良好	93	合格	◎
実施例19	良好	良好	なし	良好	98	合格	◎
実施例20	良好	良好	なし	良好	86	合格	◎
比較例6	不良	不良	なし	良好	97	合格	×
比較例7	不良	不良	なし	良好	79	不合格	××

【0222】〔実施例21〕実施例7における熱気流表面改質装置(サフュージングシステム)による熱気流中での芯粒子(A)および重合体微粒子(a)の熱処理の温度を150℃に変更する以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(22)を得た。熱気流中表面改質装置による熱処理工程での収率は、96%であった。

【0223】〔実施例22〕実施例7における熱気流表面改質装置(サフュージングシステム)による熱気流中での芯粒子(A)および重合体微粒子(a)の熱処理の温度を400℃に変更する以外は、全て実施例7と同様

【0224】〔比較例8〕実施例7における熱気流表面改質装置(サフュージングシステム)による熱気流中での芯粒子(A)および重合体微粒子(a)の熱処理の温度を140℃に変更する以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(24)を得た。熱気流中表面改質装置による熱処理工程での収率は、96%であった。

【0225】〔比較例9〕実施例7における熱気流表面改質装置(サフュージングシステム)による熱気流中

の芯粒子(A)および重合体微粒子(a)の熱処理の温度を410℃に変更する以外は、全て実施例7と同様にしてトナー(25)を得た。熱気流中表面改質装置による熱処理工程での収率は、81%であった。

【0226】〔実施例23〕まず、実施例7と同様の操作により、芯粒子(A)と重合体微粒子(a)との規則混合状態の混合物(オーダーミクスチャー)を得た。続いて、上記の混合物に対し、奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステムWS-1型を用いて、6,000rpmで3分間かけて機械的衝撃力による処理を行い、トナー(26)を得た。機械的衝撃力による処理工程での収率は、89%であった。

【0227】トナー(1)およびトナー(22)～トナー(26)のトナーの製造条件をまとめて表16に示す。また、トナー(22)～トナー(26)をトナー(1)と同様の方法で評価することにより得られた結果を、トナー(1)の評価結果とともにまとめて表17に示す。

【0228】

【表16】

	トナー 名称	重 合 体 微 粒 子				芯 粒 子		改 質 装 置		
		名称	種 類	重量平均分子量 (Mw)	ガラス転移 点 (°C)	名称	ガラス転移 点 (°C)	名称	熱気流 温度	収率 (%)
実施例1	(1)	(a)	MMA/iso-BMA 共重合体	120,000	85	(A)	55	サフュージ ングシステム	300	97
実施例21	(22)	(a)	同 上	120,000	85	(A)	55	同 上	150	96
実施例22	(23)	(a)	同 上	120,000	85	(A)	55	同 上	400	90
比較例8	(24)	(a)	同 上	120,000	85	(A)	55	同 上	140	96
比較例9	(25)	(a)	同 上	120,000	85	(A)	55	同 上	410	81
実施例23	(26)	(a)	同 上	120,000	85	(A)	55	ハイブリダイ ゼーションシ ステム	—	89

尚、実施例23の改質条件は、6000rpm、3分である。

【0229】

* * 【表17】

	画質評価の結果		クリー ニング不良 の有無	保存安定性 (45℃、 2週間)	こすり残存率		総合 評価
	5万枚 コピー後	8万枚 コピー後			定着率 (%)	合否判定	
実施例1	良好	良好	なし	良好	93	合格	◎
実施例21	良好	良好	なし	良好	94	合格	◎
実施例22	良好	良好	なし	良好	92	合格	◎
比較例8	不良	不良	なし	良好	95	合格	×
比較例9	不良	不良	あり	良好	90	合格	×
実施例23	良好	良好	なし	良好	93	合格	○

【0230】

【発明の効果】以上のように、本発明の請求項1に記載
の電子写真用トナーは、上記トナーのN₂吸着法による 30
BET比表面積値が、

$$0.64S_0 > S > 1.07 \times [3 / (\rho D / 2)]$$

$$S_0 = S_1 X + S_2 (1 - X)$$

の関係を満たす構成である。

【0231】これにより、芯粒子表面上に付着分散させ
た改質微粒子を、球形化させずに固定化あるいは成膜化
させることでクリーニング不良等が起らず、かつ改質
微粒子の剥離や離脱のない表面改質が施されたトナーを
得ることが可能となるという効果を奏する。

【0232】請求項2に記載の電子写真用トナーは、請 40
求項1に記載の構成に加えて、上記トナーのN₂吸着法
によるBET比表面積値が、さらに、

$$0.60S_0 \geq S \geq 1.10 \times [3 / (\rho D / 2)]$$

の関係を満たす構成である。

【0233】これにより、クリーニング不良や、改質微
粒子の剥離、離脱が発生することなく、より良好なトナ
ーを得ることが可能となるという効果を奏する。

【0234】請求項3に記載の電子写真用トナーは、請
求項1に記載の構成に加えて、上記トナーのN₂吸着法
によるBET比表面積値が、さらに、

$$0.38S_0 \geq S \geq 1.12 \times [3 / (\rho D / 2)]$$

の関係を満たす構成である。

【0235】これにより、クリーニング不良や、改質微
粒子の剥離、離脱が発生することなく、より良好なトナ
ーを得ることが可能となるという効果を奏する。

【0236】請求項4に記載の電子写真用トナーは、請
求項1ないし3の何れかに記載の構成に加えて、上記改
質微粒子のガラス転移点が入記芯粒子のガラス転移点よ
りも高く、かつ上記芯粒子のガラス転移点が40℃～7
0℃であり、上記改質微粒子のガラス転移点が60℃～
100℃である構成である。

【0237】これによれば、芯粒子よりガラス転移温度
が高い改質微粒子を使用し、かつ定着性能を損なわない
範囲の改質微粒子と樹脂の定着強度を保ったまま低温定
着が達成できる芯粒子との組み合わせを選択すれば、芯
粒子に低温定着性を持たせ、改質微粒子の保存性を良好
にすることができ、低温定着性及び保存性が優れたトナ
ーを得ることが可能となる。また、上記のような組み合
わせにより、改質微粒子の剥離、離脱のないトナーが得
られるという効果を奏する。

【0238】請求項5に記載の電子写真用トナーは、請
求項1ないし4の何れかに記載の構成に加えて、上記改
質微粒子の体積平均粒径が1μm以下である構成であ

る。

【0239】これにより、改質微粒子の体積平均粒径が1 μ m以下のものを使用することで、よりストレスに強い強固な固定化あるいは成膜化の状態が得られ、剥離、離脱がなく、クリーニング不良の発生のない良好なトナーが得られるという効果を奏する。

【0240】請求項6に記載の電子写真用トナーは、請求項1ないし5の何れかに記載の構成に加えて、上記改質微粒子が重量平均分子量が5万～21万の有機系改質微粒子である構成である。

【0241】これにより、上記範囲内の重量平均分子量を有する改質微粒子を用いることで、よりストレスに強い強固な固定化あるいは成膜化の状態が得られ、剥離、離脱がなく、クリーニング不良の発生のない良好なトナーが得られるという効果を奏する。

【0242】請求項7に記載の電子写真用トナーは、請求項1ないし6の何れかに記載の構成に加えて、上記改質微粒子が有機系改質微粒子であり、該有機系改質微粒子の溶解度パラメータと、上記芯粒子における結着樹脂の溶解度パラメータとの差の絶対値が2.0以下である構成である。

【0243】これにより、有機系改質微粒子と芯粒子における結着樹脂の両者の溶解度パラメータの差の絶対値が2.0以下のものは相溶性がよいので、強固な固定化あるいは成膜化の状態が得られ、剥離、離脱がなく、クリーニング不良の発生のない良好なトナーが得られるという効果を奏する。

【0244】請求項8に記載の電子写真用トナーは、請求項1ないし7の何れかに記載の構成に加えて、上記改質微粒子が有機系改質微粒子であり、該有機系改質微粒子の上記芯粒子の重量に対する添加量が0.1～1.5重量部である構成である。

【0245】これにより、上記範囲内で改質微粒子の添加量を選択することで、目的とする帯電性制御や保存性の向上等の性能付与を行うことが可能となり、かつ、よりストレスに強い強固な固定化あるいは成膜化の状態が得られ、剥離、離脱がなく、クリーニング不良の発生のない良好なトナーが得られるという効果を奏する。

【0246】請求項9に記載の電子写真用トナーの製造方法は、結着樹脂を主成分とする不定形の芯粒子表面上に改質微粒子を付着分散させた混合粒子を生成する工程と、該混合粒子における改質微粒子を芯粒子表面上に固定化あるいは成膜化させることによって電子写真用トナーを生成する工程とを含み、上記トナーのN₂吸着法によるBET比表面積値が、請求項1に記載の範囲を満たすように製造する方法である。

【0247】これにより、BET比表面積値によって定量的な改質状態を把握できるので、改質状態を制御しながら均一で安定した状態のトナーを作成することができるという効果を奏する。

【0248】請求項10に記載の電子写真用トナーの製造方法は、請求項9に記載のトナーを生成する工程において、芯粒子表面と改質微粒子にはその軟化点以上の温度が加わり、芯粒子内部には芯粒子が軟化しない温度が加わるような熱気流場に混合粒子を曝し、その後該粒子を冷却するものである。

【0249】これにより、芯粒子の形状が不定形のままで、改質微粒子を芯粒子表面に固定化あるいは成膜化でき、クリーニング不良の発生のないトナーを生成することが可能となるという効果を奏する。

【0250】請求項11に記載の電子写真用トナーの製造方法は、請求項10に記載の方法において、上記熱気流場の温度が100℃を超え450℃未満の範囲内であり、混合粒子の熱気流場での曝露時間が1秒以下である。

【0251】これにより、熱気流場の温度が上記範囲内にあるので、改質微粒子が芯粒子に十分に固着されると共にトナーがブロッキングすることがない。また、曝露時間は1秒以下であるので、処理速度を低下させることもないという効果を奏する。

【0252】請求項12に記載の電子写真用トナーは、結着樹脂および着色剤を含む芯粒子表面上に、重合体微粒子を固定化あるいは成膜化させた電子写真用トナーにおいて、上記重合体微粒子の重量平均分子量が30,000～800,000の範囲内であり、上記重合体微粒子のガラス転移点が上記芯粒子のガラス転移点よりも高く、かつ、上記芯粒子のガラス転移点が40℃～65℃であり、上記重合体微粒子のガラス転移点が58℃～100℃であり、上記芯粒子表面上に上記重合体微粒子を付着分散させた後、150℃～400℃の熱気流中に曝すことにより得られたものである構成である。

【0253】上記構成によれば、重合体微粒子の重量平均分子量が30,000～800,000の範囲内であるので、重合体微粒子の固定化あるいは成膜化により、不定形の芯粒子を球形化させることなく、重合体微粒子と芯粒子とを融着させて、高い強度を有する膜を芯粒子表面上に形成することができる。また、上記構成によれば、芯粒子表面上に重合体微粒子を付着分散させた後、150℃～400℃の熱気流中に曝すことにより得られたものであることにより、不定形の芯粒子を球形化させることなく、重合体微粒子と芯粒子とが十分に融着されている。

【0254】これらにより、連続コピー時の現像槽内での機械的ストレス等による、重合体微粒子の離脱、剥離等によるフィルミング、トナー飛散、カブリ等の発生を防止して、経時安定性（連続コピー時のライフ性）を向上させるとともに、トナーが球形化されることによるクリーニング不良の発生を防止することが可能な表面改質処理が施されたトナーを提供することができるという効果を奏する。

【0255】それに加えて、上記構成によれば、上記重合体微粒子のガラス転移点が上記芯粒子のガラス転移点よりも高く、かつ、上記芯粒子のガラス転移点が 40°C ～ 65°C であり、上記重合体微粒子のガラス転移点が 58°C ～ 100°C であることにより、低温定着性（低エネルギー定着性）を有し、かつ、耐熱性、すなわち保存安定性（耐ブロッキング性）に優れたトナーを提供することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）は本発明にかかる実施の形態における芯*10

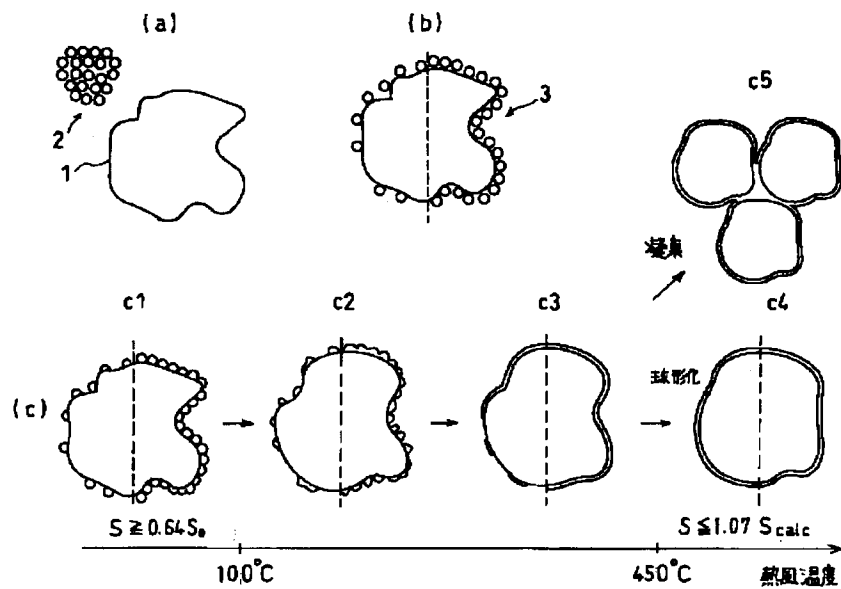
* 粒子及び改質微粒子の形状を示し、（b）は混合粒子の形状を示し、（c）は熱風温度に対する表面改質状態の変化を示す模式図である。

【図2】上記実施の形態における表面改質処理が施されたトナーを製造するための熱処理装置の構造を示す概略図である。

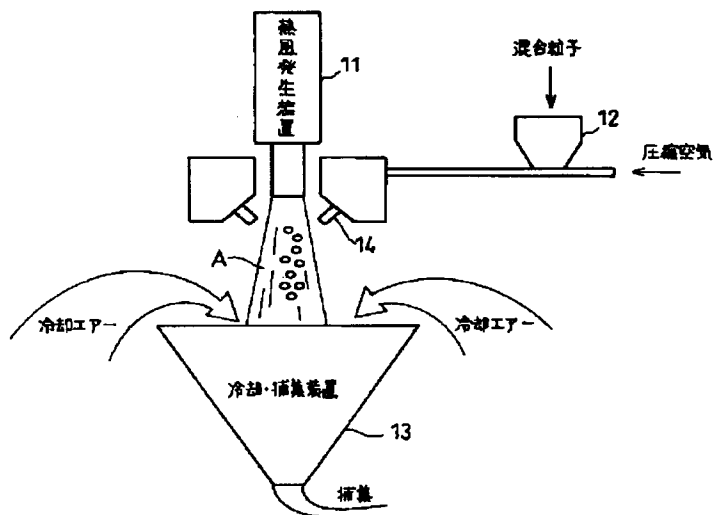
【符号の説明】

- 1 芯粒子
- 2 改質微粒子
- 3 混合粒子

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大内 武明
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(72)発明者 森西 康晴
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 小川 哲
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内
(72)発明者 中村 雅
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内